MAY 17 1928

1928 No. 1 bis 4

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY, K. ELBS
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 119

ERSTES BIS VIERTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im April 1928

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

A. Kötz und G. Busch. Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen 1

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygien. Institutes, Prag.

Hanns John. Chinolinderivate. VIII. Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins 43

Hanns John. Chinolinderivate. IX. 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure 49

Hanns John. Chinolinderivate. X. 4-(2-Phenyl-chinolyl)-amino-benzoesäuren 56

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

Hans Kleinfeller. Über zweiwertige Triazene 61

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner. Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes . . 74

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe und der Universität Münster i. W.

W. Langenbeck. Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole 77

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

J. Bredt und P. Pinten. Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure. IV. Mitteilung 81

Alexander Nekrassow. Notiz: „Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure“ 108

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Seite
1
43
49
56
61
74
77
81
108

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 227

1928

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, A. DARAPSKY, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 119

MIT EINER TAFEL

1 9 2 8

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Lib
Harv.

Inhalt

zu Band 119

(Neue Folge)

Erstes bis viertes Heft

(April 1928)

Seite

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.

A. Kötz und G. Busch: Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen . . . 1

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygien. Institutes, Prag.

Hanns John: Chinolinderivate. VIII. Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins 43

Hanns John: Chinolinderivate. IX. 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure . 49

Hanns John: Chinolinderivate. X. 4-(2-Phenyl-chinolyl)-amino-benzoesäuren 56

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

Hans Kleinfeller: Über zweiwertige Triazene . . . 61

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes 74

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe und der Universität Münster i. W.

W. Langenbeck: Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole 77

a.d.H.

Seite

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen.

J. Bredt und P. Pinten: Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure. IV. Mitteilung . 81

Alexander Nekrassow: Notiz: „Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure“ 108

Fünftes und sechstes Heft

(Mai 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.

P. Pfeiffer, E. Kalckbrenner, W. Kunze u. K. Levin: Über Hydrochalkone und Hydrochalkole 109

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

F. Krollpfeiffer und H. Seebaum: Über die Gasbenzine der Schwelanlage der Gelsenkirchener Bergwerks-A.G. 131

Mitteilung aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck.

M. Henze: Über die Kondensation der α-Cyanzimtsäure durch Cyankalium 157

Siebentes und achtes Heft

(Juli 1928)

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

189. Alfred Bertho und Fritz Hölder: Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole I. Über die Vorgänge bei der Verkochung von Arylaziden in Natriumalkoholatlösungen primärer Alkohole 173

190. Alfred Bertho und Fritz Hölder: Beiträge zur Chemie der 1,2,3-Triazole. II. Abbau der 1-p-Xylyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure nach Curtius . . 189

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule in Dresden.

A. Heiduschka und B. Bienert: Beitrag zur Kenntnis des Kakaorotes. II 199

Seite

Mitteilung aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium Wien.

Karl Fuchs: Notiz über die Darstellung von Quecksilberdimethyl 209

Mitteilung aus dem Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin, Moskau.

L. N. Lewin: Über die Oxydation von Sulfiden mittels Benzoylhydroperoxyd. II. Mitteilung 211

F. Chemnitius: Zur Technik der Glanzgoldfabrikation . . 215

Josip Mikšić: Einwirkung von Oxalylchlorid auf Resorcin. (Hierzu Tafel I) 218

Josip Mikšić und Zvonimir Pinterović: Neue Darstellungsmethode des Diphenyloxalesters und der Dikresyloxalester 231

Neuntes und zehntes Heft

(Juli 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Münster i. W.

Hermann Lohaus: Zur Synthese der Isomeren der Piperinsäure 235

Mitteilung aus dem Staatl. Chemisch-Pharmazeut. Forschungsinstitut Moskau.

B. N. Rutowski und A. I. Korolew: Über die Kondensation des Heptanals mit aromatischen Aldehyden . 272

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

191. R. Stollé: Über die Curtius'sche Umlagerung bei Carbaminsäureaziden: Bildung von Indazolonen und dimolekularen Carbonylhydrazinen. (Nach Versuchen von M. Merkle.) (Fortsetzung) 275

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig.

F. Krauss und G. Schrader: Zur Kenntnis der Cyanverbindungen der Platinmetalle. III. Über die Cyanverbindungen des Osmiums 279

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch u. Wilh. Foerst: Über Phenacylhydrazin . 287

Seite

Mitteilung aus dem Techn. Laboratorium der Universität Moskau.

A. M. Nastukoff und V. W. Scheljagin: Über sp-Dijoddiphenylmethan 303

Mitteilungen aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.

F. Mauthner: Die Synthese eines neuen Gallusaldehyds 306

F. Mauthner: Über den Verlauf der Friedel und Craftsschen Ketonsynthese bei den Dialkylresorcinen 311

Elftes und zwölftes Heft

(August 1928)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.

Jakob Meisenheimer, Rudolf Hanssen und Alfred Wächterowitz: Über die Konfiguration o-substituierter Benzophenonoxime. 315

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Leipzig.

Fr. Hein und W. Retter: Über die Anwendbarkeit der Analysenquarzlampe bei Gemischen fester Substanzen 368

Mitteilung aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Über die Bildung von p-Menthon-3 und p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen

Von

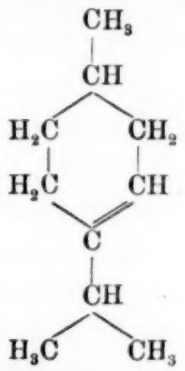
A. Kötz und **G. Busch**

(Eingegangen am 9. Februar 1928)

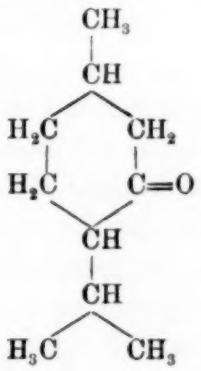
Theoretischer Teil

Die Darstellungsweisen der letzten Jahre für p-Menth(an)ol-3 beruhen auf der Reduktion des Thymols, Isopulegols und Piperitons.

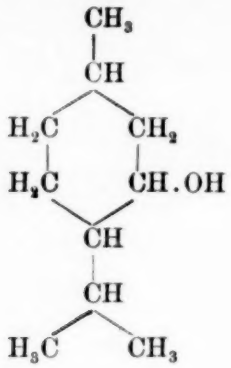
Unsere Aufgabe war es, vom Δ^3-p-Menthen



direkt oder über das p-Menthon-3



zu dem p-Menth(an)ol-3



zu gelangen.

Für die Darstellung des Δ^3-p-Menthens fanden wir den Weg vom p-Meth(an)ol-8. Dessen Behandlung mit Kaliumbisulfat bewirkte die Abspaltung von Wasser und die Inversion der Menthene $\Delta^{4,8}$ bzw. $\Delta^{8,9}$, die sich zunächst bilden konnten, zum Δ^3-p-Menthen.

Das p-Menth(an)ol-8 wurde leicht zugänglich durch die katalytische Reduktion des α-Terpineols.

Für die Bildung des p-Menthols-3 aus Δ^3-p-Menthen kamen folgende Überlegungen in Betracht:

Die Anlagerung von Wasser an das Δ^3-p-Menthen konnte zu p-Menthol-3 und p-Menthol-4 führen. Unsere Versuche führten zu dem p-Menthol-4.

Die Addition von Chlorwasserstoff an das Δ^3-p-Menthen ließ die Bildung von p-Chlor-3-Menthan und p-Chlor-4-Menthan erwarten. Aus ihnen wäre durch Hydrolyse die Überführung in die entsprechenden Menthole möglich gewesen. Es gelang uns jedoch nicht, auf die angegebene Weise Chlormenthane zu erhalten.

Bei der Anlagerung von Sauerstoff an das Δ^3-p-Menthen war die Bildung des Δ^3-p-Menthenoxyds vorauszusehen. Reduktionsversuche mit ihm sollten feststellen, ob und welche Menthole sich gewinnen lassen. Das Ergebnis der Untersuchungen war, daß Hydrierungsversuche mit Palladium–Tierkohle als Katalysator das Δ^3-p-Menthenoxyd nicht veränderten, während die katalytische Reduktion mit Platin p-Menthan ergab. Die Reduktion des Δ^3-p-Menthenoxyds mit nascierendem Wasserstoff ließ zwar die Bildung

von Mentholen vermuten, ermöglichte uns aber nicht deren Charakterisierung. Das Δ^3-p-Menthenoxyd führte aber insofern zu dem p-Menthol-3, als es sich durch alkoholische Salzsäure in p-Menthon-3 umlagern läßt.

Theoretische Betrachtungen ließen die — durch Anlagerung von unterchloriger Säure an das Δ^3-p-Menthen entstehenden — Chlormenthole für die Gewinnung des p-Menthols-3 geeignet erscheinen.

Für die Technik erschienen folgende Überlegungen zu brauchbaren Ergebnissen zu führen:

Die durch Addition von unterchloriger Säure an Δ^3-p-Menthen — möglicherweise in cis- und trans-Formen — entstehenden p-Chlor-3-menthole-4 und p-Chlor-4-menthole-3 werden durch Chlorwasserstoffabspaltung in Δ^3-p-Menthenoxyd übergeführt. Δ^3-p-Menthenoxyd wird durch alkoholische Salzsäure in p-Menthon-3 umgelagert; p-Menthon-3 wird dann zu p-Menthol-3 reduziert.

Interessant für die Durchführung obiger Betrachtungen erschienen die Versuche, die Chlormenthole mit Alkoholen (oder Alkoholgemischen) verschiedener Siedepunkte zu erhitzen. Die thermische Dissoziation sollte zu Δ^3-p-Menthenoxyd und Chlorwasserstoff führen. Die sich bildenden alkoholischen Salzsäuren sollten die Umlagerung des Δ^3-p-Menthenoxyds zu p-Menthon-3 erwirken. Das Gelingen des Versuches, die Chlormenthole durch Erhitzen mit dem Alkohol p-Menthol-3 in p-Menthon-3 überzuführen und dessen Reduktion zu p-Menthol-3, sollte vor allem erstrebt werden.

Das Ergebnis des Versuches war, daß es tatsächlich gelingt, die Chlormethole durch Erhitzen mit p-Menthol-3 in p-Menthon-3 überzuführen.

Die Chlormenthole versprachen für die Bildung des p-Menthols-3 auch in anderer Richtung vorteilhaft zu sein: Die Reduktionsversuche mit den verschiedensten Reduktionsmitteln ließen verschiedene Ergebnisse erwarten.

Die katalytische Reduktion konnte direkt zu den Mentholen führen. Sie ließ sich durchführen, aber die Ausbeuten waren sehr gering.

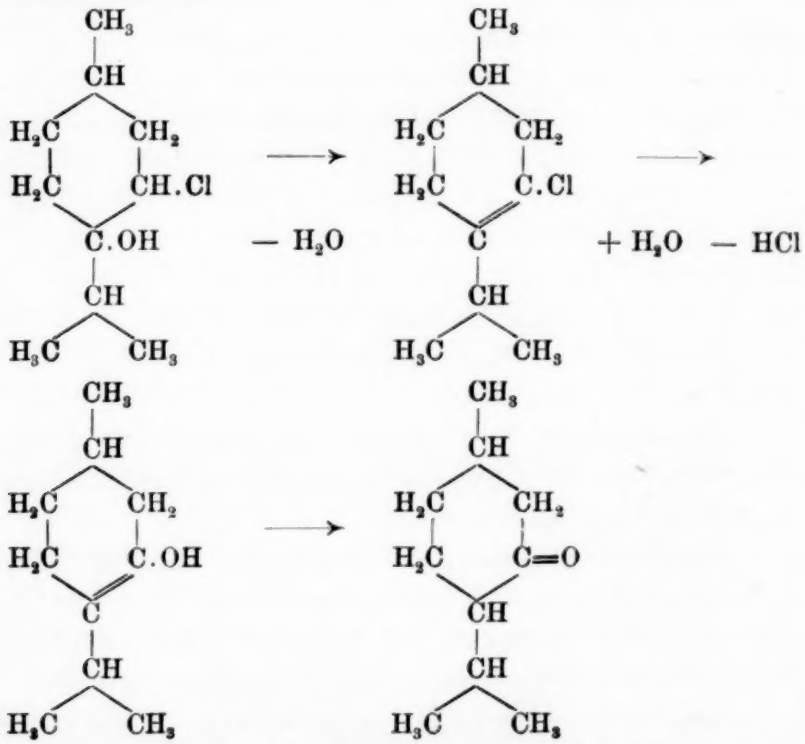
Die Reduktion mittels Natrium und Alkohol konnte Menthol ergeben; es war aber auch mit der Bildung von Δ^3-p-Menthenoxyd und Monoäthyl–Menthoglykol zu rechnen, da 1,2-Oxyde mittels Natriumalkoholates Oxyäther ergeben.

Die Reduktionsversuche mit Natrium und Äthylalkohol führten nur bis zur Bildung des Δ^3-p-Menthenoxyds. Die Umlagerung des Oxyds in p-Menthon-3 und dessen Reduktion zu p-Menthol-3 müssen in zwei weiteren Operationen angeschlossen werden.

Die Chlormenthole konnten aber noch in folgender Weise für die Überführung in p-Menthon-3 bzw. p-Menthol-3 herangezogen werden:

Aus p-Chlor-3-menthol-4 wird Wasser abgespalten, es entsteht p-Chlor-3-menthen. Aus ihm bildet sich bei der Hydrolyse p-Oxy-3-menthen, das als die tautomere Form des p-Menthons-3 anzusprechen ist und leicht in dieses übergeht.

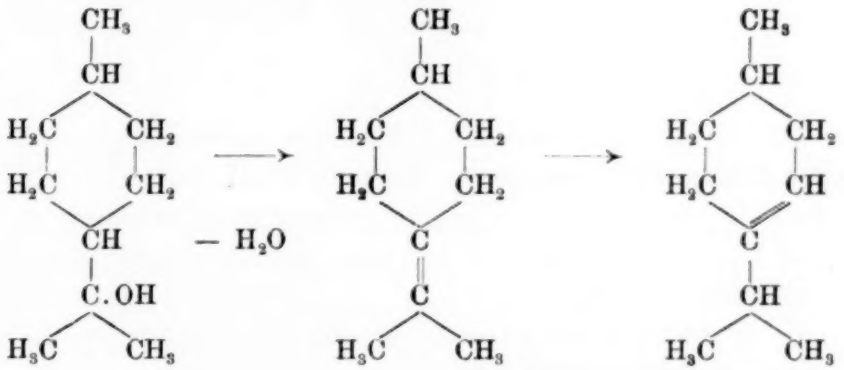
Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



Die erste Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand in der Darstellung von Δ^3-p-Menthen aus p-Menth(an)ol-8, das

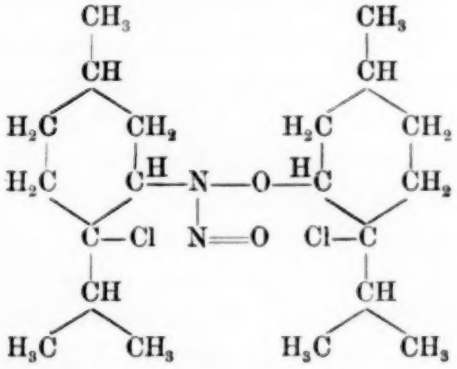
uns von der Firma J. D. Riedel, Berlin in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurde.

Durch Abspaltung von einem Mol Wasser aus p-Menth(an)ol-8 gelangte man nach Behal[1]) und Semmler[2]) zum $\Delta^{4,8}$-p-Menthen, das dann durch einen zweiten Arbeitsprozeß in das Δ^{3}-p-Menthen umgelagert wurde.[3]) Auf Grund einer Reihe von Serienversuchen gelang es, ein Verfahren mittels Kaliumbisulfat auszuarbeiten, bei dem diese beiden Reaktionen in einem Prozeß verlaufen:



Zur Identifizierung des Δ^{3}-p-Menthens wurden zunächst seine Konstanten bestimmt.

Als weiterer Konstitutionsbeweis für das Δ^{3}-p-Menthen diente die Darstellung des durch die Arbeiten von Baeyers[4]) bekannten Menthenbisnitrosochlorids vom Schmp. 143,5°, das



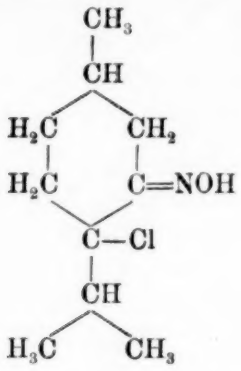
[1]) Compt. rend. **150**, 1762 (1910).

[2]) Ber. **47**, 387 (1914).

[3]) Vgl. Wallach, Ann. Chem. **360**, 70 ff. (1908) und Kishner, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1925.

[4]) Ber. **29**, 10 ff. (1896).

sich in salzsäurehaltigem trockenen Äther in das Mentheniso-nitrosochlorid vom Schmp. 113° umwandelt:



Durch den oxydativen Abbau des Δ^3-p-Menthens mit Kaliumpermanganatlösung konnte nach Wallach[1]) einwandfrei festgestellt werden, daß die Doppelbindung in 3,4-Stellung steht.

$\Delta^{4,8}$-p-Menthen liefert nämlich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat:

1. Aceton (nachweisbar durch die Jodoformreaktion),
2. 1,4-Methylcyclohexanon,
3. β-Methyladipinsäure vom Schmp. 93—94°.

Das 1,4-Methylcyclohexanon läßt sich mit 2 Mol Benzaldehyd zu einer Dibenzylidenverbindung vom Schmp. 98—99° kondensieren. Dadurch war einwandfrei nachgewiesen, daß es sich um 1,4-Methylcyclohexanon handelte. Die Bildung der Dibenzylidenverbindung ist aber auch gleichzeitig ein indirekter Beweis dafür, daß die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs, aus dem das Keton entstanden ist, semicyclisch war.

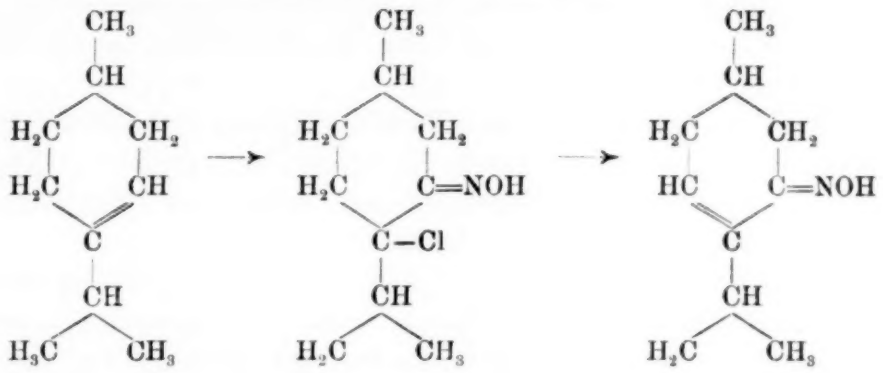
Δ^3-p-Menthen liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dieses 1,4-Methylcyclohexanon nicht.

Zur weiteren Charakterisierung des Δ^3-p-Menthens diente sein Verhalten gegen Nitrosylchlorid.

Während $\Delta^{4,8}$-p-Menthen nach Wallach[2]) bei der Behandlung mit Nitrosylchlorid ein tiefblau gefärbtes Öl liefert, das nach längerem Stehen zu weißen Krystallen vom Schmp. 101—103° erstarrt, entsteht nach von Baeyer[3]) bei der Be-

[1]) Ann. Chem. **360**, 70 (1908).
[2]) Ann. Chem. **360**, 70 ff. (1908).
[3]) Ber. **29**, 11 (1896).

handlung von Δ^3-p-Menthen mit Nitrosylchlorid ein festes Isonitrosochlorid vom Schmp. 113°, das durch die Einwirkung von Natriummethylat in das bekannte Menthenonoxim vom Schmp. 66—68° übergeführt werden kann:



Wallach erhielt aus Δ^3-p-Menthen und Nitrosylchlorid ein Nitrosochlorid des Menthens vom Schmp. 128°, das höchstwahrscheinlich die Transform des von Baeyer dargestellten Nitrosochlorids ist.

Der Versuch, das aus p-Menth(an)ol-8 gewonnene Δ^3-p-Menthen durch Anlagerung von Wasser in p-Menthol-3 umzuwandeln, führte zu demselben Ergebnis, wie bei dem aus p-Menthol-3 gewonnenen Δ^3-p-Menthen. Es entstand p-Menthol-4, das sich mit dem von Masson und Reychler[1]) dargestellten p-Menthol-4 als identisch erwies. Obgleich der Weg, durch Anlagerung von Wasser an das Δ^3-p-Menthen zum p-Menthol-3 zu gelangen, nicht zum Ziel führte, war diese Darstellung des tertiären Menthols zugleich ein neuer Konstitutionsbeweis für das Δ^3-p-Menthen.

Ferner wurde durch die Darstellung der Chromsäureester des p-Menthols-4, die sich nach Wienhaus und Treibs[2]) nur aus tertiären Alkoholen gewinnen lassen, die tertiäre Stellung der Hydroxylgruppe im p-Menthol-4 einwandfrei nachgewiesen.

Da die Anlagerung von Wasser an Δ^3-p-Menthen nicht das gewünschte Ergebnis gezeigt hatte, wurde die Addition von Chlorwasserstoff an Δ^3-p-Menthen versucht; es lag

[1]) Ber. **29**, II, 1843 (1896).
[2]) Ber. **47**, I, 322 (1914); **56**, 1648 (1923).

nahe, daß sich durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Δ^3-p-Menthen Chlormenthane bilden würden, von denen aus man dann durch Kohlenstoff–Chlorhydrolyse zu den entsprechenden Mentholen gelangen konnte.

In dieser Richtung ausgeführte Versuche ergaben jedoch, daß es nicht gelingt, an das Δ^3-p-Menthen Chlorwasserstoff anzulagern.[1])

Die Darstellung von Δ^3-p-Menthenoxyd aus Δ^3-p-Menthen wurde nach der von Steche[2]) variierten Prileschajewschen Benzopersäuremethode ausgeführt und ergab in fast quantitativer Ausbeute reines Δ^3-p-Menthenoxyd.

Eine Umlagerung des Δ^3-p-Menthenoxyds in p-Menthon-3 hatte hierbei nicht stattgefunden, denn es ließ sich auch nach längerem Stehen mit Semicarbazidlösung kein Semicarbazon nachweisen; der Geruch des Δ^3-p-Menthenoxyds ist dem des p-Menthons-3 sehr ähnlich.

Die Reduktion des Δ^3-p-Menthenoxyds wurde sowohl katalytisch als auch mit Zinkstaub und Alkali oder Natrium und Alkohol versucht.

Hydrierungsversuche mit Palladium–Tierkohle in Alkohol und Eisessig lieferten das Δ^3-p-Menthenoxyd unverändert zurück.

In der Annahme, daß energischer wirkende Katalysatoren ein Menthol liefern würden, wurde die katalytische Reduktion des Δ^3-p-Menthenoxyds mit Platin in Eisessig nach Willstätter versucht. Hierbei entstand jedoch p-Menthan, das durch seinen Siedepunkt sowie die Molekularrefraktion identifiziert werden konnte.

Die Reduktionsversuche des Δ^3-p-Menthenoxyds mit Natrium und Alkohol bzw. Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung ergaben ein Reaktionsprodukt, das mentholartigen Geruch besaß; mit Phthalsäureanhydrid aber lieferte es keinen Phthalester des Menthols. Sein Siedepunkt lag bedeutend tiefer als der des p-Menthols-3.

Nachdem die Reduktionsversuche des Δ^3-p-Menthenoxyds nicht zum p-Menthol-3 geführt hatten, wurde versucht, vom

[1]) Vgl. Atkinson u. Yoshida, Soc. 41, 54 (1882); Arth, A. ch. VI, 7, 476.

[2]) Steche, Dissertation Göttingen 1922.

Δ^3-p-Menthenoxyd zum p-Menthon-3 zu gelangen. Dieses sollte nach bereits bekannten Reduktionsmethoden[1]) zum p-Menthol-3 reduziert werden.

Es wurde zunächst versucht, das nach der Benzopersäuremethode dargestellte reine Δ^3-p-Menthenoxyd durch längeres Erhitzen zum Sieden in das p-Menthon-3 umzulagern. Dieser Versuch verlief jedoch negativ. Dagegen lieferte das Δ^3-p-Menthenoxyd, mit methylalkoholischer Salzsäure erhitzt, schon nach kurzer Zeit p-Menthon-3, das durch sein Semicarbazon charakterisiert werden konnte.

Da jedoch diese Methode der Menthondarstellung infolge der kostspieligen und für den Großbetrieb unbrauchbaren Δ^3-p-Menthenoxyddarstellung mittels Benzopersäure für die Technik nicht in Frage kam, wurde versucht, eine technisch brauchbare Methode zur Menthon- bzw. Mentholdarstellung auszuarbeiten.

Als Ausgangsmaterial erschien hierfür das Chlormenthol oder das Gemisch von Chlormentholen am geeignetsten, das durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^3-p-Menthen gewonnen werden kann.

Für die Darstellung der für die Gewinnung von Menthenchlorhydrinen erforderlichen unterchlorigen Säure sind folgende Methoden bekannt:

1. die Quecksilberoxydmethode nach Reformatzky[2]),
2. die Bicarbonatmethode nach Wohl[3]),
3. die Chlorkalkmethode nach Reyle[4]).

Da es sich zunächst darum handelte, ein möglichst analysenreines Chlormenthol darzustellen, wurde die Reformatzkysche Quecksilberoxydmethode angewandt. Sie gewährleistet eine große Reinheit der unterchlorigen Säure.

Das auf diese Weise erhaltene Chlormenthol ließ sich im Hochvakuum destillieren, zeigte aber keinen einheitlichen Siedepunkt, sondern ging innerhalb von 30° unter Schlierenbildung

---

[1]) Vgl. hierzu Semmler III, S. 21; Beckmann, Ann. Chem. **250**, 352 (1889); Beckmann, Verh. d. Naturf.-Vers., Wiesbaden 1887; Chem. Zentralbl. **1887**, 1375 u. 1462; dies. Journ. [2] **55**, 14 (1897).

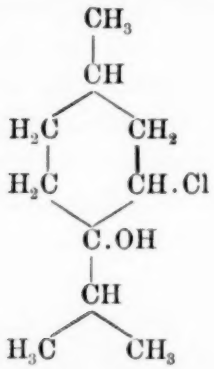
[2]) Vgl. Richter, Dissertation Göttingen 1925.

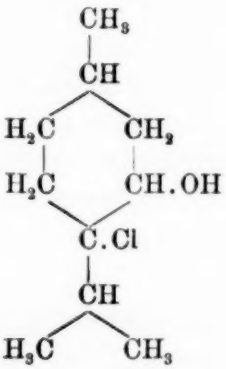
[3]) Ber. **40**, 94 (1907).

[4]) Reyle, Dissertation Göttingen 1923.

über. Zwar stimmte die Analyse einer Mittelfraktion mit dem theoretischen Wert überein, jedoch ergaben Analysen der einzelnen, getrennt aufgefangenen Fraktionen erhebliche Abweichungen. Hieraus ergab sich, daß die Destillation des rohen Chlormenthols vermieden werden mußte, wenn man zu charakterisierbaren Derivaten des Chlormenthols gelangen wollte.

Um die Stellung der Hydroxylgruppe und des Halogens in den Menthenchlorhydrinen





zu bestimmen, waren drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Veresterung der Hydroxylgruppe.
2. Katalytische Reduktion des Chlormenthols zum p-Menthol.
3. Oxydation des Chlormenthols zu dem durch Kötz und Steinhorst bekannten Chlormenthon.[1])

Die Veresterung der Hydroxylgruppe des Chlormenthols wurde nach den verschiedensten Methoden versucht, jedoch gelang es weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid einen Ester des Chlormenthols zu erhalten. Selbst die Einhornsche Acetylierungsmethode[2]) lieferte keinen Ester.

Ebenso versagte die Oxydation des Chlormenthols mit Beckmannscher Lösung zum Chlormenthon.

Der Verlauf der Veresterungs- und Oxydationsversuche ließ schon auf die tertiäre Stellung der Hydroxylgruppe schließen.

Da das nach der Reformatzkyschen Methode dargestellte Chlormenthol leicht durch Spuren von Quecksilbersalzen ver-

---

[1]) Ann. Chem. **379**, 23 (1911); v. Baeyer, Ber. **28**, 1587 (1895).
[2]) Houben-Weyl II, S. 502; Ann. Chem. **371**, 125 (1909).

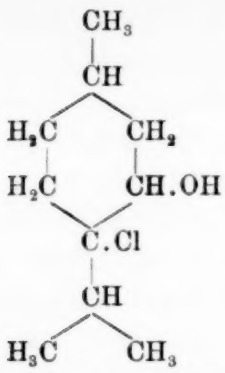
unreinigt ist, wurde das für die Hydrierung verwandte Chlormenthol nach der Bicarbonatmethode hergestellt.

Die katalytische Reduktion des Chlormenthols mit Palladium–Tierkohle als Katalysator wurde zunächst in wäßrig-alkoholischer Lösung versucht.

Da die Ausbeuten an hochsiedenden Hydrierungsprodukten im Verhältnis zu den angewandten Chlormentholmengen außerordentlich gering waren, so lag der Schluß nahe, daß von den möglichen stereoisomeren Chlormentholen nur einige bestimmte Konfigurationen sich in der gewünschten Weise hydrieren lassen. In der Hoffnung, daß durch fraktionierte Destillation diese Konfigurationen angereichert werden könnten, wurde das Chlormenthol in drei Fraktionen geteilt. Die Fraktionen zeigten erhebliche Unterschiede in der Dichte; die Analysen stimmten weder auf Chlormenthol, noch stimmten sie untereinander überein. Trotzdem wurden Hydrierungsversuche vorgenommen, die jedoch alle nicht den gewünschten Erfolg zeigten. Es wurden jeweils nur geringe Mengen unter den verschiedensten Bedingungen hydriert. Als Lösungsmittel wurden gewählt: Alkohol und Eisessig, absolut und verdünnt, mit und ohne Zusatz von Natriumacetat. Die Verdünnung der Lösungsmittel mit Wasser und der Zusatz von Natriumacetat verfolgten den Zweck, das Chlormenthol bzw. seine Hydrierungsprodukte dem Einfluß des entstehenden Chlorwasserstoffs zu entziehen. Die Anwendung von Eisessig hatte außerdem gegenüber dem Alkohol den Vorzug der leichteren, verlustfreieren Aufarbeitung. Die Hydrierungsprodukte wurden auf ihren Chlorgehalt geprüft und es zeigte sich, daß bei Zusatz von Natriumacetat nur noch Spuren von Halogen nachweisbar waren.

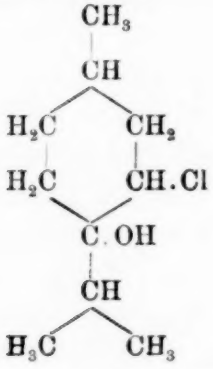
Allerdings wurde festgestellt, daß Natriumacetat imstande ist, aus Chlormenthol Chlorwasserstoff abzuspalten.

Aus den Beobachtungen bei der Hydrierung des Chlormenthols geht hervor, daß dasselbe nicht einheitlich ist. Wahrscheinlich liegen in dem destillierten Chlormenthol nicht nur Stereoisomere des



Methyl-1-oxy-3-chlor-4-isopropyl-4-cyclohexans,

sondern daneben auch Stereoisomere des



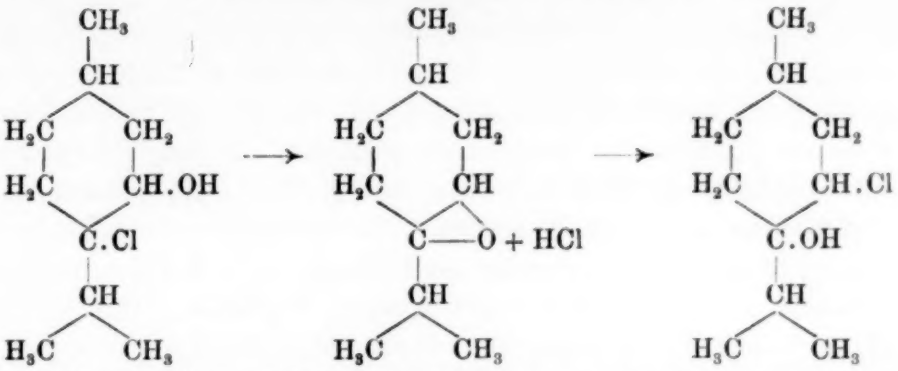
Methyl-1-chlor-3-oxy-4-isopropyl-4-cyclohexans

vor.

Hierfür spricht die Tatsache, daß sich das Chlormenthol weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid verestern läßt. Denn es ist bekannt, daß tertiäre Alkohole sich sehr schwer verestern lassen. Da jedoch bei der Behandlung des Chlormenthols mit Acetylchlorid starke Chlorwasserstoffentwicklung stattgefunden hat, muß eine Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol dafür verantwortlich gemacht werden.

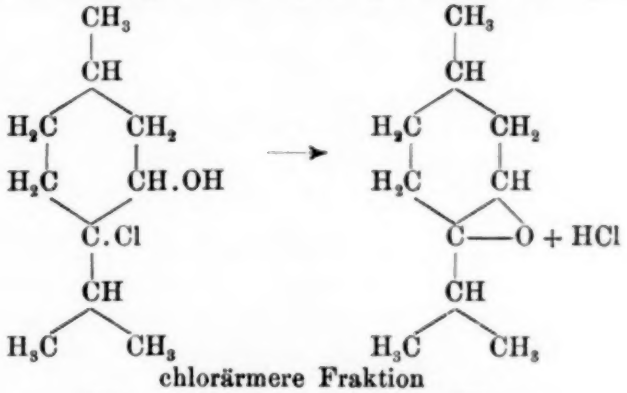
Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß die Anlagerung von unterchloriger Säure an Δ^3-p-Menthen in beiden stellungsisomeren Orientierungen stattgefunden hat, denn nach Kondakow[1]) finden bei der Darstellung der Derivate des natürlichen Menthols neben sterischen auch chemische Isomerisationen statt, so daß stets auch Derivate des tertiären Menthols erhalten werden. Man kann sich eine derartige chemische Isomerisation bei der Darstellung des Chlormenthols etwa folgendermaßen erklären:

[1]) Schimmel, Ber. 1906 (April), S. 122; dies. Journ. [2] 72, 185 (1905).

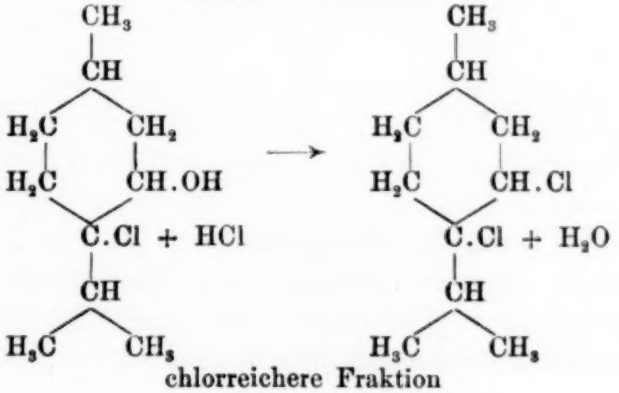


Die Annahme, daß bei der Addition von unterchloriger Säure an Δ^3-p-Menthen ausschließlich tertiärer Alkohol entstünde, ist höchst unwahrscheinlich, denn in einem Falle ist bei der katalytischen Reduktion des Chlormenthols ja ein einwandfreies p-Menthol-3, wenn auch in sehr geringer Menge, entstanden.

Da die Analysen der einzelnen Chlormentholfraktionen auf das Vorhandensein von Stoffen schließen lassen, die chlorärmer oder chlorreicher sind, als reines Chlormenthol, so liegt es nahe, neben den eben erwähnten Isomerisationen auch noch chemische Umsetzungen etwa in folgender Weise anzunehmen:



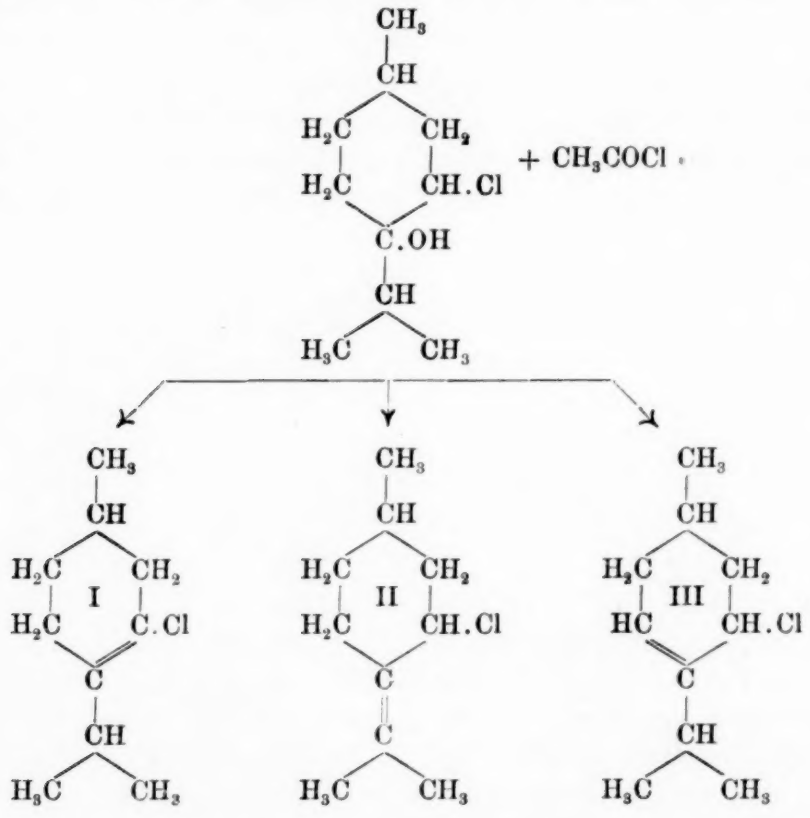
chlorärmere Fraktion



chlorreichere Fraktion

Obgleich die Veresterungsversuche des Chlormenthols mit Acetylchlorid selbst nach der Einhornschen Methode, also unter den schonendsten Bedingungen, an Stelle einer Veresterung stets eine Wasserabspaltung zur Folge hatten, so ermöglichten sie doch in einwandfreier Weise die Konstitution des Chlormenthols aufzuklären. Der Befund der qualitativen Untersuchung (Kakodylprobe –, Chlorprobe und Permanganatreaktion +) wurde durch die Analyse bestätigt. Die leichte Abspaltbarkeit von Wasser und die Unmöglichkeit, die Hydroxylgruppe zu verestern, deuten einwandfrei auf deren tertiäre Stellung hin.

Für die Abspaltung von Wasser aus Chlormenthol durch Acetylchlorid gibt es nun drei verschiedene Möglichkeiten:



Für die Lage der Doppelbindung ist die $\Delta^{3,4}$-Stellung (Fall I) wegen des Substituenten am Kohlenstoffatom 3 am wahrscheinlichsten. Für diesen Fall muß sich das Chlormenthen durch Kohlenstoff–Chlorhydrolyse in p-Menthon-3

überführen lassen, was auch tatsächlich der Fall ist (vgl. Formelbilder S. 4).

Für die technische Darstellung von p-Menthol-3 aus Δ^3-p-Menthen war folgende Überlegung maßgebend:

Das Chlormenthol sollte durch thermische Dissoziation in Δ^3-p-Menthenoxyd und Chlorwasserstoff übergeführt, und das Δ^3-p-Menthenoxyd durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure in p-Menthon-3 umgelagert werden, das dann nach bereits bekannten Methoden zu p-Menthol-3 reduziert werden kann.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlormenthol verlief nahezu quantitativ und führte zu dem erwarteten Δ^3-p-Menthenoxyd. Da man jedoch bei Verwendung von methylalkoholischer Salzsäure zur Umlagerung des Δ^3-p-Menthenoxyds in p-Menthon-3 mit der Temperatur nicht wesentlich über den Siedepunkt des Methylalkohols hinauskam und dadurch die Ausbeute an p-Menthon-3 für die Technik noch nicht brauchbar war, wurden zur Umlagerung höher siedende Alkohole wie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol angewandt und dadurch die Menthonausbeute wesentlich verbessert.

An Hand dieser Serienversuche gelang es, ein Verfahren auszuarbeiten, bei dem die Abspaltung von Chlorwasserstoff und die Umlagerung des dabei entstehenden Δ^3-p-Menthenoxyds gleich in einem Prozeß verläuft, und das für die Technik noch den Vorteil besitzt, daß der abgespaltene Chlorwasserstoff gleich zur Umlagerung des primär entstehenden Δ^3-p-Menthenoxyds in das p-Menthon-3 benutzt werden kann:

Chlormenthol wurde mit p-Menthol-3 unter Druck auf 120° erhitzt und lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute p-Menthon-3.

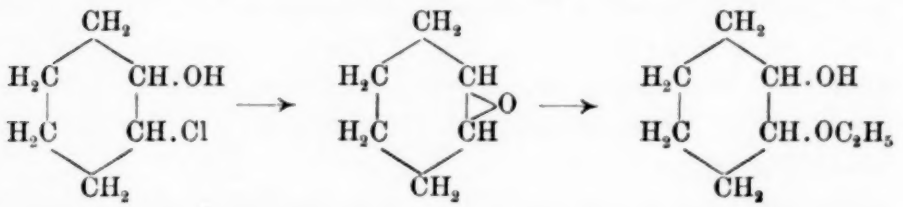
Außerdem wird durch dieses Verfahren die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches noch wesentlich vereinfacht. Während bei der getrennt verlaufenden Chlorwasserstoffabspaltung und Umlagerung des Δ^3-p-Menthenoxyds in das Keton das p-Menthon-3 erst sorgfältig gereinigt und von den Alkoholbeimengungen befreit werden muß, bevor es der katalytischen Reduktion zum p-Menthol-3 unterworfen werden kann, kommt diese Trennung bei der Behandlung von Chlormenthol mit p-Menthol-3 nicht in Betracht, da sich der abgespaltene Chlorwasserstoff leicht

durch Auswaschen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Kalilauge entfernen läßt.

Die Chlormenthole ließen sich aber auch noch in anderer Weise in für die Technik brauchbaren Methoden in p-Menthon-3 überführen.

Da die katalytische Reduktion der Chlormenthole nicht das gewünschte Ergebnis gezeigt hatte, wurde die Reduktion der Menthenchlorhydrine mit nascierendem Wasserstoff versucht.

Während Chlorcyclohexanol mit Natrium und Äthylalkohol über das primär entstehende Cyclohexenoxyd in nahezu quantitativer Ausbeute Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 ergab, das schon durch Hoffmann[1]) bekannt geworden war, ging bei den



Chlormentholen die Reaktion mit Natrium und Äthylalkohol nur bis zum Δ^3-p-Menthenoxyd, das sowohl durch die Analyse als auch durch die Umlagerung mit alkoholischer Salzsäure in p-Menthon-3 identifiziert werden konnte.

Die Reduktion der Chlormenthole mit Zink und Eisessig verlief sehr langsam und führte überraschenderweise zum p-Menthon-3. Das dabei entstehende Zinkacetat hatte in Gegenwart des Eisessigs ebenso wie Natriumacetat und Eisessig Chlorwasserstoff-abspaltend gewirkt, und das sich dadurch primär bildende Δ^3-p-Menthenoxyd war durch den siedenden Eisessig (116°) sofort in das p-Menthon-3 umgelagert worden, das durch das Semicarbazon identifiziert werden konnte.

Eine weitere Methode, um vom Chlormenthol zum p-Menthon-3 bzw. p-Menthol-3 zu gelangen, war die Abspaltung von Wasser aus dem p-Chlor-3-menthol-4 mittels Acetylchlorid (bei Anwendung der Einhornschen Acetylierungs-

---

[1]) Hoffmann, Dissertation Göttingen 1925; dies. Journ. [2] **110**, 113 (1925).

methode). Es entstand hierbei das schon erwähnte und charakterisierte Chlormenthen, das man dann durch längeres Erhitzen mit hochprozentiger wäßriger Kalilauge in das p-Menthon-3 umwandeln kann.

Einfacher als mit wäßriger Kalilauge gelingt die Kohlenstoff–Chlorhydrolyse des Chlormenthens mit feuchtem Silberoxyd. Die letztere Methode kommt aber für die Technik nicht in Betracht.

Zu dem eben erwähnten Chlormenthen kann man nach Berkenheim[1]) auch noch gelangen, indem man auf Δ^3-p-Menthen Phosphorpentachlorid einwirken läßt. Diese Darstellungsmethode hat aber den Nachteil, daß sich neben Chlormenthen auch noch höher chlorierte Produkte bilden und die Chlormenthenfraktionen verunreinigen.

Experimenteller Teil

Darstellung von Δ^3-p-Menthen aus p-Menth(an)ol-8

200 g p-Menth(an)ol-8 wurden mit 200 g frisch geschmolzenem, fein pulverisiertem Kaliumbisulfat, dessen Oberfläche durch Vermischen mit Raschigringen vergrößert wurde, im Kupferautoklaven[2]) 24 Stunden auf 200° erhitzt. Der dunkelgelb gefärbte Autoklaveninhalt wurde folgendermaßen aufgearbeitet:

Der größte Teil des entstandenen Δ^3-p-Menthens wurde abgegossen, der Kaliumbisulfatkuchen in heißem Wasser gelöst und die wäßrige Lösung zweimal ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit der Hauptmenge Δ^3-p-Menthen vereinigt und zur Entfernung der entstandenen schwefligen Säure und Schwefelsäure mit verdünnter Sodalösung mehrfach ausgewaschen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet und das Δ^3-p-Menthen nach Verdampfen des Äthers

[1]) Ber. 25, 686 (1892).

[2]) Bei Benutzung eines Eisenautoklaven mißlang die Wasserabspaltung, da das Eisen von der sich dabei bildenden schwefligen Säure und Schwefelsäure stark angegriffen wurde und sich übel nach Schwefelwasserstoff riechende Kohlenwasserstoffe gebildet hatten.

mit hohem Fraktionieraufsatz zweimal über Natrium destilliert. Sdp. 167—169°.

Ausbeute: 154 g Δ^3-p-Menthen = 87% der Theorie.

$d_{22} = 0{,}8170$; $\alpha_D^{22} = 44° 49'$; $n_D^{22} = 1{,}45319$.

Molekularrefraktion:

Gefunden: 45,737. Berechnet: 45,761.

Darstellung des Menthenbisnitrosochlorids

Zu einer stark gekühlten Mischung von 10 g Δ^3-p-Menthen, 10 g Amylnitrit und 10 g Eisessig wurden 3 ccm 33 prozent. Salzsäure langsam zutropfen lassen. Nach etwa 6stündigem Stehen in der Kältemischung schieden sich Krystalle aus, die mit Äthylalkohol gewaschen und zweimal aus Äthylalkohol umkrystallisiert wurden.[1]) Schmp. 143,5°. In salzsäurehaltigem, trockenem Äther wandelte sich das Menthenbisnitrosochlorid nach etwa 6tägigem Stehen in das Menthenisonitrosochlorid vom Schmp. 113° um, das durch Behandeln mit Natriummethylat nach Wallach[2]) in das bekannte Menthenonoxim vom Schmp. 66—67° überging.

Wallach gibt für die trans-Form des Menthenisonitrosochlorids den Schmp. 128° an, während wir die von Baeyer beschriebene cis-Form vom Schmp. 113° erhielten.

Darstellung von p-Menth(an)ol-4 aus Δ^3-p-Menthen

Ein Gemisch von 15 g Δ^3-p-Menthen und 18 g Trichloressigsäure wurden nach Masson und Reychler[3]) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Auswaschen, Zersetzen mit alkoholischer Kalilauge und Ausäthern zeigte das p-Menthanol-4 nach zweimaligem Destillieren im Vakuum den Sdp. 92—96° bei 15 mm.

Von dem p-Menth(an)ol-4 wurden die durch Wienhaus und Treibs[4]) bekannten Chromsäureester dargestellt und zum Nachweis der tertiären Hydroxylgruppe herangezogen.

---

[1]) A. v. Baeyer, Ber. **29**, 11 (1896).
[2]) Ann. Chem. **360**, 70 ff. (1908).
[3]) Ber. **29**, II, 1843 (1896).
[4]) Ber. **47**, I, 322 (1914); **56**, II, 1648 (1923).

Darstellung von Δ^3-p-Menthenoxyd aus Δ^3-p-Menthen

Das Δ^3-p-Menthenoxyd wurde nach der von Steche[1]) variierten Prileschajewschen Benzopersäuremethode dargestellt:

In einem etwa 2 Liter fassenden Filterstutzen, der in eine Eis–Kochsalz–Kältemischung gepackt war, wurden 400 ccm absoluter Äther auf -18^0 abgekühlt und darin unter kräftigem Rühren 100 g Benzoylsuperoxyd suspendiert. Hierauf wurde eine auf -10^0 abgekühlte, aus 10 g Natrium und 180 ccm absolutem Äthylalkohol hergestellte Natriumäthylatlösung langsam unter lebhaftem Rühren hinzugegeben. Etwa 10 Minuten nach beendetem Zusatz der Äthylatlösung wurden 200 ccm Eiswasser zugesetzt, das das gebildete Natriumperbenzoat bis auf einen ganz geringen Anteil löste. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, die wäßrige noch einmal ausgeäthert und die ätherische Lösung, deren Temperatur inzwischen auf -3^0 gestiegen war, wieder bis auf -10^0 abgekühlt. Sodann wurde die ätherische Lösung mit einer auf -7^0 abgekühlten Mischung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 g Wasser angesäuert. Die hierdurch in Freiheit gesetzte Benzopersäure wurde sofort durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform ausgezogen, wobei die Temperatur bis auf $+10^0$ stieg. Es wurden zum Ausschütteln 840 ccm Chloroform verbraucht. Durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung wurde der Gehalt an Benzopersäure bestimmt und die berechnete Menge Δ^3-p-Menthen (49 g) zu der Chloroformlösung hinzugegeben. Die Mischung wurde über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde die überschüssige Benzopersäure mit 50 prozent. wäßriger Kalilauge als Kaliumperbenzoat gefällt, von der Chloroformlösung abfiltriert und letztere über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms lieferte die Vakuumdestillation des Δ^3-p-Menthenoxyds folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von 60—70°	bei 16 mm	. . .	2 g (Vorlauf)
2. „	„ 70—75°	„ 15 mm	. . .	42 g
3. „	„ 75—80°	„ 15 mm	. . .	8 g

Ausbeute: 50 g Δ^3-p-Menthenoxyd = 91 % der Theorie.

[1]) Steche, Dissertation Göttingen 1922.

Von Fraktion 2 wurden die Konstanten bestimmt:

$$d_{14} = 0{,}8989; \quad \alpha_D^{14} = 45^0\,40'; \quad n_D^{14} = 1{,}44809.$$

Molekularrefraktion:

Berechnet: 45,92. Gefunden: 45,62.

0,0880 g gaben 0,2509 g CO_2 und 0,0916 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C	77,85	77,76 %
H	11,77	11,64 „

Von Fraktion 2 und 3 wurde zwecks Prüfung des Δ^3-p-Menthenoxyds auf p-Menthon-3 je eine Probe mit Semicarbazidlösung versetzt. Selbst nach zehntägigem Stehen konnte kein Semicarbazon nachgewiesen werden.

Katalytische Reduktion des Δ^3-p-Menthenoxyds

25 g Δ^3-p-Menthenoxyd ($Sdp._{15\ mm}$ 70—75°; $d_{14} = 0{,}8989$) wurden nach Willstätter mit 2,6 g Platin in 160 g Eisessig hydriert.

Theoretische Wasserstoffaufnahme für die Bildung von p-Menthol: 3,87 Liter bei 18°.

Theoretische Wasserstoffaufnahme für die Bildung von p-Menthan: 7,74 Liter bei 18°.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte gleichmäßig langsam, etwa 150 ccm pro Stunde und dauerte 4 Tage. Der Katalysator wurde mehrfach durch Schütteln mit Sauerstoff aktiviert. Nach 4 Tagen waren 6,25 Liter Wasserstoff absorbiert worden. Trotz Aktivierung des Katalysators hörte die Wasserstoffaufnahme gänzlich auf.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator abfiltriert, der Eisessig durch verdünnte Kalilauge neutralisiert und die wäßrige Lösung ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Hydrierungsprodukt im Vakuum destilliert:

1. Fraktion von 76— 82° bei 16 mm . . . 0,5 g (Vorlauf)
2. „ „ 82— 90° „ 15 mm . . . 18 g
3. „ „ 90—120° „ 15 mm . . . 2,5 g

Kolbenrest (farblos und zäh): 1 g.

Fraktion 2 wurde zweimal über Natrium destilliert und zeigte dabei den Sdp. 168—170° (p-Menthan: Sdp. 169°).

Die Konstanten von Fraktion 2 ergaben:

$$d_{15} = 0{,}8038; \quad \alpha_D^{15} = 46^\circ 37'; \quad n_D^{15} = 1{,}44234.$$

Molekularrefraktion für Menthan:

Berechnet: 46,18. Gefunden: 46,21.

Fraktion 3 wurde mit 2,5 g Phthalsäureanhydrid 3 Stdn. im Ölbade auf 95° erwärmt. Es gelang jedoch nicht, einen sauren Phthalester des Menthols zu isolieren, obwohl der Geruch von Fraktion 3 sehr angenehm und erfrischend war.

Umlagerung des Δ^3-p-Menthenoxyds in p-Menthon-3

17 g Δ^3-p-Menthenoxyd ($Sdp._{15\,mm}$ 70—75°; $d_{20} = 0{,}8929$) wurden mit 17 g konzentrierter Salzsäure und 70 g Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Zusammengießen färbte sich die Mischung hellrot und ging allmählich in eine grünbraune Farbe über. Der größte Teil des Methylalkohols wurde nach beendeter Reaktion auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit natriumbicarbonathaltigem Wasser zur Entfernung der Salzsäure mehrfach ausgewaschen und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen:

1.	Fraktion von	70— 80°	bei 12 mm . . .	1 g
2.	„	„ 80— 95°	„ 10 mm . . .	2 g
3.	„	„ 95—110°	„ 10 mm . . .	10 g
4.	„	„ 110—120°	„ 12 mm . . .	2 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°.

Darstellung von Menthenchlorhydrin (Chlormenthol) aus Δ^3-p-Menthen und unterchloriger Säure

a) Nach der Quecksilberoxydmethode von Reformatzky

25 g gelbes Quecksilberoxyd wurden in 700 ccm Wasser suspendiert und bei 0° unter kräftigem Rühren so lange Chlorgas eingeleitet, bis der größte Teil des Quecksilberoxyds in

Lösung gegangen war. Die wäßrige Lösung der unterchlorigen Säure wurde möglichst rasch vom überschüssigen Quecksilberoxyd abfiltriert und ihr Gehalt an HOCl durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Hierauf wurde die äquivalente Menge Δ^3-p-Menthen (30 g) hinzugegeben und ohne Kühlung so lange gerührt, bis durch Titration keine freie unterchlorige Säure mehr nachgewiesen werden konnte. Die wäßrige Suspension wurde ausgesalzen und das entstandene Chlormenthol in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Chlormenthol im Hochvakuum bei 2 mm Druck destilliert. Hierbei trat jedoch die Schwierigkeit auf, daß die einzelnen Fraktionen durch Quecksilberchlorid, das sich im Chlormenthol gelöst hatte, milchig getrübt wurden. Erst nach fünf- bis sechsmaligem Destillieren war alles Quecksilberchlorid entfernt.

Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

1. Fraktion von 30—48° bei 2 mm . . . 3 g (Vorlauf)
2. „ „ 48—76° „ 2 mm . . . 26 g

Kolbenrückstand (verharzt): 10 g.

Fraktion 1 bestand aus nicht umgesetztem Δ^3-p-Menthen und zeigte über Natrium destilliert den Sdp. 168—171°.

0,2457 g von Fraktion 2 gaben 0,1845 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{19}OCl$:		Gefunden:
Cl	18,605	18,6 %

$d_{15} = 0{,}9602$.

b) Nach der Wohlschen Bicarbonatmethode

2000 ccm Wasser wurden mit 200 g Natriumbicarbonat versetzt und in die durch Eis gekühlte und vor Tageslicht geschützte Suspension unter lebhaftem Rühren ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, bis durch Titration mit n/10-Natriumthiosulfatlösung keine Zunahme an unterchloriger Säure mehr festgestellt werden konnte. Hierauf wurde die berechnete Menge Δ^3-p-Menthen (156 g) hinzugegeben und ohne Kühlung so lange gerührt, bis mit Jodkaliumstärkepapier keine freie unterchlorige Säure mehr nachgewiesen werden konnte. Die

Aufarbeitung und Reinigung des Chlormenthols war ganz analog der von Versuch a).

Die Destillation im Hochvakuum ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 36— 50° bei 4 mm . . 24 g (Vorlauf)
2. „ „ 50— 80° „ 3 mm . . 160 g (Hauptfraktion)
3. „ „ 80—120° „ 3 mm . . 21 g

Fraktion 2 wurde erneut im Hochvakuum destilliert und lieferte dabei folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 50—58° bei 4 mm . . . . 62 g
2. „ „ 58—62° „ 3,5 mm . . . 58 g
3. „ „ 62—72° „ 3,5 mm . . . 32 g
4. „ „ 72—80° „ 4 mm . . . . 8 g

	d_{18}	g Subst.	g AgCl	Berechnet für $C_{10}H_{19}OCl$:	Gefunden:
Fraktion 1	0,9270	0,2274	0,1319	18,605 %	14,35 % Cl
„ 2	0,9595	0,3547	0,2847	18,605 „	19,86 „ Cl
„ 3	0,9973	0,2119	0,1940	18,605 „	22,64 „ Cl

Versuche, das Chlormenthol zu verestern

Es wurde versucht, die Hydroxylgruppe des Chlormenthols zu verestern. An Stelle der Veresterung trat jedoch stets eine Wasserabspaltung ein.

a) Veresterungsversuch mit Acetylchlorid

7 g Chlormenthol ($Sdp._{2\ mm}$ 48—76°; d_{15} = 0,9602) wurden mit überschüssigem Acetylchlorid in ätherischer Lösung unter Zusatz eines großen Überschusses an Natriumbicarbonat einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das auf 0° abgekühlte Reaktionsprodukt wurde in Eiswasser gegossen und weiterhin mit Natriumbicarbonat versetzt, wobei stürmische Kohlendioxydentwicklung eintrat. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ätherische Lösung abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und der Rückstand nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert: Sdp. 82—95° bei 2 mm.

0,4741 g gaben 0,3728 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_{21}O_2Cl$:	$C_{10}H_{17}Cl$ (Chlormenthen):	Gefunden:
Cl 15,24	20,55	19,45 %

Die Kakodylprobe verlief negativ, dagegen wurde Kaliumpermanganatlösung sehr rasch entfärbt.

b) Veresterungsversuch mit Essigsäureanhydrid

10 g Chlormenthol ($Sdp._{4\,mm}$ 50—80°) wurden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und 1 g geschmolzenes Natriumacetat als Katalysator hinzugesetzt. Die Mischung wurde 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, die freie Essigsäure mit Natriumbicarbonat neutralisiert und das Öl mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde der angebliche „Ester" im Hochvakuum destilliert. Sdp. 81—98° bei 3 mm.

0,2189 g gaben 0,1675 g AgCl.

Ber. für $C_{12}H_{21}O_2Cl$:	$C_{10}H_{17}Cl$ (Chlormenthen):	Gefunden:
Cl 15,24	20,55	18,93 %

Die Kakodylprobe verlief ebenfalls negativ und Kaliumpermanganatlösung wurde ebenso wie bei a) rasch entfärbt.

c) Veresterungsversuch mit Benzoylchlorid

5 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in 50 g Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 4 g Benzoylchlorid langsam versetzt. Nach etwa 5 Stunden wurde die Mischung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und das sich hierbei abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mehrfach mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde das schwach gelb gefärbte Öl im Vakuumexsiccator mehrere Tage sich selbst überlassen.

Da dasselbe im Gegensatz zu allen übrigen, sämtlich gut krystallisierenden Benzoesäureestern auch nach längerem Stehen nicht krystallin erstarrte, ist anzunehmen, daß auch die Benzoylierung negativ verlaufen ist.

Versuche zur Oxydation des Chlormenthols mit Beckmannscher Chromsäurelösung

Versuch 1

10 g Chlormenthol (Sdp.$_{4\,mm}$ 62—72°; $d_{18} = 0{,}9973$) wurden mit einer Lösung von 7 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Kaliumbichromat in 25 g Wasser mehrere Stunden in der Ente bei etwa 50° geschüttelt. Nachdem sich die Lösung grün gefärbt hatte, wurde sie der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, in Äther aufgenommen und mit wäßriger Bicarbonatlösung mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das farblose Öl im Vakuum bei 15 mm destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 49° und 100° über, und nur ein ganz geringer Teil zwischen 100° und 120°. Die höher siedende Fraktion wurde sehr bald dunkelgelb und lieferte kein Semicarbazon.

Versuch 2

4 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch 1 mit 2 g Kaliumbichromat und 3 g konzentrierter Schwefelsäure in der Ente oxydiert. Die Vakuumdestillation lieferte eine Fraktion von 51—100° bei 15 mm; nur wenige Tropfen zeigten den Sdp. 100—120° bei 15 mm. Auch hier war von der höher siedenden Fraktion kein Semicarbazon zu erhalten.

Hydrierungsversuche am Chlormenthol

Um bei der katalytischen Reduktion die Wasserstoffaufnahme des Chlormenthols genau bestimmen zu können, wurde der Katalysator (Palladium–Tierkohle) aus Palladiumchlorürlösung vorher in der Ente hergestellt. Die Wasserstoffaufnahme war meist stürmisch und betrug oft fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge. Jedoch ließen sich Doppelbindungen in den zu hydrierenden Fraktionen nie nachweisen, da weder Permanganat- noch Bromlösung entfärbt wurden. Die Aufarbeitung der wäßrig-alkoholischen Lösungen war mit erheblichen Verlusten verbunden, da sowohl Chlormenthol als auch Menthol mit Wasser–Alkoholgemischen leicht flüchtig sind.

Versuch 1

2 g Chlormenthol ($Sdp._{3\,mm}$ 50—80°) wurden mit Palladium-Tierkohle in wäßrigem Äthylalkohol reduziert. Die theoretische Menge von 235 ccm Wasserstoff wurde in 4 Stunden um fast das Doppelte überschritten.

Versuch 2

5 g Chlormenthol ($Sdp._{3\,mm}$ 50—80°) wurden in gleicher Weise hydriert.

Wasserstoffaufnahme 1100 ccm gegen 588 ccm theoretisch.

Der Inhalt der Ente von Versuch 1 wurde mit dem von Versuch 2 gemeinsam aufgearbeitet: Vom Katalysator wurde abfiltriert und der Alkohol mit hohem Fraktionieraufsatz abdestilliert. Der Kolbenrückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgesalzen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Die Destillation des hydrierten Produktes lieferte 4 g einer Fraktion von 200 bis 215°, die angenehm nach Menthol roch und nur noch schwach chlorhaltig war.

Versuch 3

10 g Chlormenthol ($Sdp._{3\,mm}$ 50—80°) wurden analog Versuch 1 und 2 reduziert.

Wasserstoffaufnahme: 1600 ccm gegen 1175 ccm theoretisch.

Die Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte war der von Versuch 2 analog. Die Destillation ergab 3 g einer Fraktion von 208—213°, die reinen Mentholgeruch besaß und nur noch Spuren von Halogen enthielt. Sie wurde daher mit der von Versuch 2 vereinigt und zwecks Reinigung des Menthols mit 6 g Phthalsäureanhydrid 3 Stunden im Ölbad auf 95° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu nadelförmigen Krystallen; er wurde mit einer Lösung von 7 g Soda in 15 g Wasser kräftig durchgeschüttelt. Hierbei löste sich der saure Phthalester des Menthols unter Kohlendioxydentwicklung auf; gleichzeitig schied sich ein gelblich gefärbtes Öl ab. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes des Phthalesters wurde zur Entfernung des Öls sechsmal ausgeäthert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der hierdurch in Freiheit gesetzte saure

Phthalester des p-Menthols-3 wurde in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels krystallisierte der Ester nach 2 Tagen im Vakuumexsiccator. Zweimal aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, zeigte der Ester den Schmp. 98—100°.

Eine damit ausgeführte Halogenprobe verlief negativ.

2,79 mg gaben 6,901 mg CO_2 und 1,968 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_4$:		Gefunden:
C	71,00	70,83 %
H	7,95	7,93 „

Der Phthalester wurde mit Kalilauge verseift und das daraus gewonnene p-Menthol-3 krystallisierte nach einigen Tagen im Vakuum. Schmp. unscharf 40°.

Das bei der Behandlung des sauren Phthalesters mit wäßriger Sodalösung sich abscheidende Öl begann nach einiger Zeit krystallin zu erstarren, zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig den Schmp. 321° und gab, mit Kalilauge erwärmt, Mentholgeruch.

Da infolge der Uneinheitlichkeit des Hydrierungsproduktes die Menge des angewandten Phthalsäureanhydrids dem stöchiometrischen Verhältnis nicht entsprach, liegt die Bildung eines neutralen Phthalesters unter dem Einfluß des wasserentziehenden Phthalsäureanhydrids nahe.

Da die Ausbeuten an hochsiedenden Hydrierungsprodukten bei der katalytischen Reduktion von Chlormentholfraktionen, die innerhalb eines Temperaturintervalls von 30° übergegangen waren, weit hinter den angewandten Mengen zurückblieben, wurden Hydrierungsversuche mit Chlormentholfraktionen vorgenommen, die einen verhältnismäßig einheitlichen Siedepunkt besaßen. Die Reduktionsversuche wurden zunächst mit kleinen Mengen unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt:

a) in stark verdünntem Äthylalkohol

Versuch 1

1 g Chlormenthol ($Sdp._{4\,mm}$ 50—58°; $d_{18} = 0{,}9270$) wurde in stark verdünntem wäßrigem Äthylalkohol hydriert.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr langsam, da das Chlormenthol sich in Suspension befand. Das hydrierte Produkt war noch stark chlorhaltig.

Versuch 2

7 g Chlormenthol (Sdp.$_{4\,mm}$ 50—58°; $d_{18} = 0{,}9270$) wurden analog Versuch 1 in wäßrigem Äthylalkohol reduziert.

Wasserstoffaufnahme: 850 ccm gegen 826 ccm der Theorie.

Versuch 3

12 g Chlormenthol (Sdp.$_{3{,}5\,mm}$ 58—62°; $d_{18} = 0{,}9595$) wurden ebenfalls analog Versuch 1 und 2 hydriert.

Wasserstoffaufnahme: 1950 ccm gegen 1416 ccm theoretisch.

Die Hydrierungsprodukte von Versuch 2 und 3 waren nur noch schwach halogenhaltig und wurden gemeinsam aufgearbeitet. Die Destillation ergab 10 g einer Fraktion von 202—208°, die fast chlorfrei war, angenehm nach Menthol roch, aber beim Behandeln mit Phthalsäureanhydrid keinen Phthalester lieferte.

b) In absolutem Äthylalkohol unter Zusatz von Natriumacetat

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp.$_{4\,mm}$ 50—58°; $d_{18} = 0{,}9270$).

Wasserstoffaufnahme sehr flott. Das Reaktionsprodukt war halogenfrei und roch angenehm nach Menthol.

c) In Eisessig

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp.$_{4\,mm}$ 50—58°; $d_{18} = 0{,}9270$).

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte anfangs rasch, später langsamer. Durch Verdünnen mit Eisessig und Aktivieren des Katalysators mit Luftsauerstoff wurde die Wasserstoffaufnahme wieder gefördert. Die theoretische Menge von 118 ccm Wasserstoff wurde nicht erreicht. Das hydrierte Produkt roch unangenehm und war stark halogenhaltig.

d) In Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat

Versuch 1

Angewandte Menge: 1 g Chlormenthol (Sdp.$_{4\,mm}$ 50—58°; $d_{13} = 0{,}9270$), das zusammen mit 0,5 g Natriumacetat in Eisessig gelöst wurde. Die Wasserstoffaufnahme war sehr lebhaft und betrug 150 ccm gegen 118 ccm der Theorie.

Das hydrierte Produkt war halogenfrei und roch angenehm nach Menthol.

Versuch 2

10 g Chlormenthol ($Sdp._{3,5\,mm}$ 58—62°; $d_{18} = 0{,}9595$) wurden analog Versuch 1 in 150 g Eisessig unter Zusatz von 5 g geschmolzenem Natriumacetat reduziert.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte ziemlich rasch und betrug 1630 ccm gegen 1180 ccm theoretisch.

Der Inhalt der Ente wurde vom Katalysator getrennt und der Eisessig mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Die Vakuumdestillation ergab 7 g einer Fraktion von 72—93° bei 11 mm, die als ein Chlormenthan betrachtet wurde. (Sdp. des Menthylchlorids 209—210°.) In dieser Annahme wurden die 7 g mit feuchtem Silberoxyd umgesetzt. Das Reaktionsprodukt siedete bei 200° und roch angenehm nach Menthol, daneben stechend (Neomenthol).[1])

Darstellung von Δ^3-p-Menthenoxyd aus Chlormenthol

Versuch 1

25 g Chlormenthol ($Sdp._{4\,mm}$ 50—80°) wurden 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. (Sdp. 195°; Thermometer in der Flüssigkeit.) Es trat eine lebhafte Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung mehrfach gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1.	Fraktion	von 60—70°	bei 13 mm	. . .	1 g (Vorlauf)
2.	„	„ 70—75°	„ 13 mm	. . .	14 g
3.	„	„ 75—80°	„ 13 mm	. . .	4 g
4.	„	„ 80—95°	„ 13 mm	. . .	0,5 g

Fraktion 2 und 3 konnten als reines Δ^3-p-Menthenoxyd angesprochen werden. Die Ausbeute betrug 89% der Theorie.

---

[1]) Schimmel, Ber. 1912 (April), S. 175 (Pickarel u. Littleburry), Journ. Chem. Soc. **101**, 109 (1912).

Versuch 2

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch 1 4 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß gekocht (Sdp. 189°).

Die Vakuumdestillation lieferte folgende Fraktionen:

1.	Fraktion	von 50—60°	bei 15 mm . . .	11 g
2.	„	„ 60—70°	„ 14 mm . . .	2 g
3.	„	„ 70—75°	„ 14 mm . . .	19 g
4.	„	„ 75—80°	„ 14 mm . . .	6 g
5.	„	„ 80—97°	„ 14 mm . . .	2 g

Rohes Chlormenthol enthält stets 20—24% nicht umgesetztes Δ^3-p-Menthen.

Fraktion 1 zeigte nach zweimaligem Destillieren über Natrium den Sdp. 168—170° und konnte als Δ^3-p-Menthen identifiziert werden.

Die Ausbeute an Δ^3-p-Menthenoxyd (Fraktion 3 und 4) betrug 85%, wenn man das nicht umgesetzte Δ^3-p-Menthen berücksichtigte.

Darstellung von p-Menthon-3 aus Δ^3-p-Menthenoxyd durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure

a) Mit Methylalkohol und Salzsäure

Versuch 1

25 g Δ^3-p-Menthenoxyd ($Sdp._{14\,mm}$ 70—80°) wurden mit einer Mischung von 25 g konzentrierter Salzsäure und 100 g Methylalkohol 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde mit 75 g 50prozent. wäßriger Kalilauge zur Neutralisation der Salzsäure versetzt und erneut eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, da nur unter Anwendung von Wärme eine vollkommene Neutralisation erreicht werden konnte. Hierauf wurde der größte Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Reste des Methylalkohols mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von	82— 90°	bei	14 mm . . .	3 g
2. „	„	90— 95°	„	14 mm . . .	2 g
3. „	„	95—110°	„	14 mm . . .	14 g
4. „	„	110—120°	„	14 mm . . .	4 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°.

Fraktion 3 konnte somit als p-Menthon-3 identifiziert werden.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 72%.

Versuch 2

30 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden drei Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß erhitzt (Sdp. 180°, Thermometer in der Flüssigkeit). Das etwas abgekühlte Reaktionsprodukt wurde mit einer Mischung von 100 g Methylalkohol und 25 g konzentrierter Salzsäure versetzt und erneut 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die noch warme Mischung wurde mit 50 g 50prozent. Kalilauge eine halbe Stunde erhitzt und analog Versuch 1 aufgearbeitet.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von	35— 60°	bei	13 mm . . .	7 g
2. „	„	60— 95°	„	13 mm . . .	5 g
3. „	„	95—110°	„	13 mm . . .	12 g

Fraktion 1 bestand aus Δ^3-p-Menthen, das durch seinen Siedepunkt (168—170°), sowie durch die Permanganatprobe identifiziert werden konnte.

Fraktion 2 war höchstwahrscheinlich nicht umgelagertes Δ^3-p-Menthenoxyd.

Fraktion 3 konnte durch das Semicarbazon als p-Menthon-3 identifiziert werden. Schmp. des Semicarbazons 185—186°.

Die Ausbeute betrug bei Berücksichtigung des nicht umgesetzten Δ^3-p-Menthens 64,5%.

b) Mit Propylalkohol und Salzsäure

Versuch 1

10 g Δ^3-p-Menthenoxyd ($Sdp._{14\,mm}$ 70—80°) wurden mit einer Mischung von 10 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Propylalkohol (Sdp. 97°) 3 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 96°, Thermometer in der Flüssigkeit).

Das noch warme Reaktionsprodukt wurde zur Neutralisation der Salzsäure mit 20 g 50prozent. Kalilauge versetzt und erneut eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war ganz analog der von Versuch a_1 und a_2.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von 84— 95° bei 14 mm . . . 1 g
2. „ „ 95—115° „ 14 mm . . . 7 g
3. Kolbenrückstand . . . . . 1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 2 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—186°. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Versuch 2

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a_2 in Δ^3-p-Menthenoxyd umgewandelt. Die noch warme Lösung wurde mit einer Mischung von 50 g Propylalkohol und 25 g konzentrierter Salzsäure erneut 5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Die Neutralisation der Salzsäure wurde durch Erhitzen des Reaktionsproduktes mit 50 g 50prozent. Kalilauge erwirkt. Die Aufarbeitung war der von Versuch b_1 analog.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion von 35— 60° bei 14 mm . . . 6 g
2. „ „ 60— 95° „ 14 mm . . . 2 g
3. „ „ 95—110° „ 14 mm . . . 10 g
4. „ „ 110—120° „ 14 mm . . . 2 g

Der Schmelzpunkt des Semicarbazons von Fraktion 3 betrug 185—187°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 66% der Theorie.

c) Mit Butylalkohol und Salzsäure

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a_2 und b_2 in Δ^3-p-Menthenoxyd übergeführt. Das noch warme Reaktionsprodukt wurde mit einer Mischung von 50 g Butylalkohol (Sdp. 116°) und 25 g konzentrierter Salzsäure 5 Stunden zum Sieden erhitzt (Sdp. 104°, Thermometer in der Flüssigkeit). Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde zur Neutralisation der Salzsäure mit 50 g 50prozent. Kalilauge

2 Stunden erwärmt. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, die der von Versuch a_2 und b_2 analog war, ergab die Vakuumdestillation:

1. Fraktion	von 40— 60°	bei 15 mm	. . .	7 g
2. „	„ 60— 95°	„ 14 mm	. . .	1 g
3. „	„ 95—112°	„ 14 mm	. . .	11 g
4. Kolbenrückstand	. . . . .			3 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 185°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 76% der Theorie.

d) Mit Amylalkohol und Salzsäure

25 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden analog Versuch a_2 in Δ^3-p-Menthenoxyd umgewandelt. Das noch warme Reaktionsprodukt (60°) wurde mit einer Mischung von 50 g Amylalkohol (Sdp. 131°) und 25 g konzentrierter Salzsäure 5 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 116°, Thermometer in der Flüssigkeit). Die Neutralisation der Salzsäure und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war der von Versuch c analog.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion	von 40— 60°	bei 15 mm	. . .	6 g
2. „	„ 60— 95°	„ 14 mm	. . .	2 g
3. „	„ 95—110°	„ 14 mm	. . .	13 g
4. Kolbenrückstand	. . . . .			1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 185 bis 186°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 85%.

Darstellung von p-Menthon-3 aus Chlormenthol durch Erhitzen mit verschiedenen Alkoholen unter Druck

a) Mit Methylalkohol in der Bombe auf 150°

5 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 5 g Methylalkohol im Bombenrohr 8 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigte sich ein heftiger Überdruck; der Methylalkohol hatte sich mit dem abgespaltenen Chlorwasserstoff zu Methylchlorid umgesetzt, das beim Öffnen entwich. Der Bombeninhalt wurde mehrfach mit verdünnter

Sodalösung gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation:

1. Fraktion	von	40— 60°	bei	12 mm . . .	1 g
2. „	„	60— 95°	„	12 mm . . .	1 g
3. „	„	95—115°	„	12 mm . . .	1,5 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 186°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 40%.

b) Mit Propylalkohol im Bombenrohr auf 200°

10 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 10 g Propylalkohol (Sdp. 97°) im Bombenrohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Sodalösung mehrfach ausgewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von	40— 60°	bei	13 mm . . .	2 g
2. „	„	60— 95°	„	12 mm . . .	1 g
3. „	„	95—115°	„	12 mm . . .	5 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 185 bis 187°.

Ausbeute an p-Menthon-3: 76%.

c) Mit p-Menthol-3 im Bombenrohr

Versuch 1

20 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 20 g p-Menthol-3 vom Schmp. 42° im Bombenrohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Der Bombeninhalt hatte sich dunkelbraun gefärbt. Es hatten sich zwei Schichten gebildet: die untere bestand aus salzsäurehaltigem Wasser. Höchstwahrscheinlich hatte der aus dem Chlormenthol abgespaltene Chlorwasserstoff auf das p-Menthol-3 wasserabspaltend gewirkt. Der unangenehm nach Zersetzungsprodukten riechende Bombeninhalt wurde in Äther aufgenommen und zur Entfernung der Salzsäure mehrfach mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung ausgewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geschmolzenem

Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Menthol–Menthongemisch zur Trennung des Menthols vom Menthon mit 20 g Phthalsäureanhydrid 7 Stdn. im Propylalkoholbade auf 95° erhitzt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von 30 g Soda in 100 g Wasser kräftig durchgeschüttelt und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem der saure Phthalester des p-Menthols-3 als Natriumsalz in Lösung gegangen war, während sich das Menthon als gelb gefärbtes Öl abgeschieden hatte, wurde die Lösung mehrfach ausgeäthert. Der Äther wurde verdampft und das p-Menthon-3 zur Entfernung der eventuell mit in Lösung gegangenen o-Phthalsäure mit 50 prozent. Kalilauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, ausgeäthert und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion	von	40— 60°	bei	13 mm	5 g
2. „	„	60— 95°	„	12 mm	2 g
3. „	„	95—120°	„	12 mm	8 g
4. „	„	120—167°	„	10 mm	3 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 186°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 67%.

Versuch 2

20 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden mit 20 g p-Menthol-3 im Bombenrohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Der schwach gelb gefärbte Bombeninhalt, der keine Wasserabspaltung erkennen ließ und angenehm roch, wurde zur Bestimmung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs mit etwa 10 prozentiger wäßriger, halogenfreier Kalilauge mehrfach kräftig durchgeschüttelt. Die Trennung des p-Menthols-3 vom p-Menthon-3 war ganz analog der von Versuch 1.

Die Vakuumdestillation ergab:

1. Fraktion	von	38— 60°	bei	13 mm	4 g
2. „	„	60— 95°	„	12 mm	2 g
3. „	„	95—115°	„	12 mm	11 g
4. „	„	115—168°	„	12 mm	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte den Schmp. 184 bis 185°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 85%.

Die zum Ausschütteln der Salzsäure verwandte Kalilauge wurde mit halogenfreier Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitrat als Silberchlorid gefällt und bestimmt.

20 g Chlormenthol müßten bei Berücksichtigung der im rohen Chlormenthol enthaltenen 20% Δ^3-p-Menthen bei quantitativer Chlorwasserstoffabspaltung 3,0614 g Chlorwasserstoff ergeben.

Gefunden wurden 10,8290 g AgCl = 2,7553 g HCl.

Daraus berechnet sich die Chlorwasserstoffabspaltung zu 90% der Theorie.

Versuch zur Reduktion von Chlorcyclohexanol mit Natrium und Äthylalkohol

(Bildung von Oxäthyl-2-cyclohexanol-1)

50 g Chlorcyclohexanol wurden in 600 g absolutem Äthylalkohol gelöst und mit dem aus 100 g Natrium entwickelten Wasserstoff zu reduzieren versucht. Nach beendeter Reaktion wurde der überschüssige Äthylalkohol im Vakuum bei 25 mm abdestilliert und das Reaktionsprodukt in viel Wasser gelöst. Das sich hierbei abscheidende Öl wurde abgetrennt und die wäßrig-alkoholische Lösung zweimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen, mit der Hauptmenge des Reaktionsproduktes vereinigt und über geschmolzener Pottasche getrocknet.

Die Vakuumdestillation lieferte nach dem Verdampfen des Lösungsmittels folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 60—82° bei 16 mm . . . 2 g (Vorlauf)
2. „ „ 82—90° „ 15 mm . . . 44 g
3. Kolbenrückstand . . . . . : 2 g

Fraktion 2 wurde durch die Analyse als Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 identifiziert.

0,2216 g gaben 0,5413 g CO_2 und 0,2148 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$:		Gefunden:
C	66,61	66,62%
H	11,19	11,10 „

Die Ausbeute an Oxäthyl-2-cyclohexanol-1 betrug 87% der Theorie.

Versuch zur Reduktion von Chlormenthol mit Natrium und Äthylalkohol

(Bildung von Menthenoxyd)

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in 600 g absolutem Äthylalkohol gelöst und mit dem aus 100 g Natrium entwickelten Wasserstoff zu reduzieren versucht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und das sich hierbei abscheidende Öl abgetrennt. Die wäßrig-alkoholische Lösung wurde zweimal ausgeäthert und die ätherische Lösung nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser mit der Hauptmenge des Reaktionsproduktes vereinigt. Nach dem Trocknen über geschmolzenem Natriumsulfat und Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Reduktionsprodukt der Vakuumdestillation unterworfen:

1. Fraktion	von 46—60°	bei 16 mm	. . .	8 g
2. „	„ 60—70°	„ 14 mm	. . .	4 g
3. „	„ 70—80°	„ 14 mm	. . .	25 g
4. „	„ 80—95°	„ 14 mm	. . .	1 g

Fraktion 1 wurde durch den Siedepunkt (166—169°), sowie die Analyse als Δ^3-p-Menthen identifiziert.

0,1602 g gaben 0,4946 g CO_2 und 0,1817 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}$ (Menthen):		Gefunden:
C	84,42	84,21 %
H	12,77	12,69 „

Fraktion 3 wurde durch die Analyse als Δ^3-p-Menthenoxyd identifiziert.

0,2470 g gaben 0,7045 g CO_2 und 0,2629 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O$ (Menthenoxyd):		Gefunden:
C	77,85	77,79 %
H	11,77	11,91 „

Die Ausbeute an Δ^3-p-Menthenoxyd betrug 74% der Theorie.

Versuch zur Reduktion des Chlormenthols mit Zink und Eisessig

(Bildung von p-Menthon-3)

20 g Chlormenthol ($Sdp._{4\,mm}$ 50—80°) wurden in der fünffachen Menge Eisessig gelöst und mit 15 g Zink 24 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht (Sdp. 126°). Das

Reaktionsprodukt wurde zur Verseifung der bei der Reduktion gebildeten Acetate mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Die wäßrige Suspension wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von 72— 95°	bei 15 mm	. . .	3 g
2. „	„ 95—105°	„ 14 mm	. . .	12 g
3. „	„ 105—112°	„ 14 mm	. . .	1 g

Das Semicarbazon von Fraktion 2 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 185—187°. Fraktion 2 war somit als p-Menthon-3 identifiziert.

Die Ausbeute betrug 74% der Theorie.

Darstellung von Chlormenthen

a) Aus Chlormenthol durch Wasserabspaltung

Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, daß Chlormenthol mit Pyridin nicht reagiert, wurde versucht, das Chlormenthol nach der Einhornschen Methode zu acetylieren. Dabei entstand unter Abspaltung von Wasser Chlormenthen.

50 g rohes, nicht destilliertes Chlormenthol wurden in der zehnfachen Menge Pyridin gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 25 g Acetylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in verdünnte, eisgekühlte Schwefelsäure gegossen, wobei sich das Chlormenthen als schwach gelb gefärbtes Öl abschied. Die wäßrige Lösung wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergab folgende Fraktionen:

1. Fraktion	von 38—80°	bei 13 mm	. . .	9 g
2. „	„ 80—92°	„ 13 mm	. . .	4 g
3. „	„ 92—98°	„ 13 mm	. . .	33 g

Die Ausbeute an Chlormenthen betrug 89%. Fraktion 1 zeigte nach zweimaliger Destillation über Natrium den Siedepunkt 168—172°; eine Halogenprobe verlief negativ, dagegen wurde Kaliumpermanganatlösung sehr rasch entfärbt. Fraktion 1 war somit als Δ^3-p-Menthen identifiziert.

Fraktion 2 wurde durch die Analyse als Chlormenthen charakterisiert.

0,2447 g gaben 0,2036 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:		Gefunden:
Cl	20,55	20,59 %

$d_{15} = 0{,}9726$.

Die reduzierende Wirkung des Chlormenthens gegenüber alkalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung läßt sich der Bildung des Enols vom p-Menthon zuschreiben.

b) Aus Δ^3-p-Menthen und Phosphorpentachlorid[1])

20 g Δ^3-p-Menthen wurden mit 30 g Phosphorpentachlorid in einem mit Steigrohr und Thermometer (in der Flüssigkeit) versehenen Kolben auf dem Sandbade gelinde erwärmt (Außentemperatur 50°). Nach etwa 10 Minuten trat heftige Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung ein. Das Phosphorpentachlorid löste sich auf und die Temperatur stieg rasch auf 95°. Das Reaktionsprodukt wurde einige Stunden bei 95° sich selbst überlassen, wobei es sich dunkelbraun färbte. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Äther verdünnt und bei 0° mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels ergab die Vakuumdestillation folgende Fraktionen:

1.	Fraktion	von 55— 60°	bei 12 mm . . .	3 g
2.	„	„ 60— 80°	„ 12 mm . . .	2 g
3.	„	„ 80— 92°	„ 12 mm . . .	4 g
4.	„	„ 92—100°	„ 12 mm . . .	8 g
5.	„	„ 100—112°	„ 12 mm . . .	6 g

Die Analysen der einzelnen Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Fraktion 1	0,1564 g	0,0059 g	20,55 % Cl	0,93 % Cl
„ 2	0,2275 g	0,0494 g		5,37 „ Cl
„ 3	0,3931 g	0,2737 g		17,23 „ Cl
„ 4	0,3141 g	0,2755 g		21,70 „ Cl
„ 5	0,3848 g	0,4556 g		29,29 „ Cl

Es ist anzunehmen, daß Fraktion 4 aus Chlormenthen besteht, aber durch Fraktion 5, die ein höher chloriertes Produkt darstellt, verunreinigt ist.

---

[1]) Berkenheim, Ber. 25, 686 (1892).

Darstellung von p-Menthon-3 aus Chlormenthen

Die Bedingungen, unter denen die Umwandlung von Chlormenthen in p-Menthon-3 quantitativ verlief, wurden durch Serienversuche festgestellt.

Es wurden jeweils 5 g Chlormenthen unter den verschiedensten Bedingungen in p-Menthon-3 umzuwandeln versucht.

a) Umsetzung von äquivalenten Mengen Chlormenthen und äthylalkoholischer Kalilauge

Eine Mischung äquivalenter Mengen Chlormenthen und alkoholischer 10 prozent. Kalilauge wurden 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Sdp. 176—200°.

Das Produkt war noch stark chlorhaltig und lieferte kein Semicarbazon.

b) Umsetzung äquivalenter Mengen Chlormenthen und 10 prozent. wäßriger Kalilauge bei 150° unter Druck

Die Mischung wurde 5 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt war etwas verharzt und ergab nach der Aufarbeitung ein Destillat vom Sdp. 182—198°, das ebenfalls noch halogenhaltig war und kein Semicarbazon lieferte.

c) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssigem Wasser bei 125° unter Druck

Das Chlormenthen wurde mit einem reichlichen Überschuß an destilliertem Wasser im Bombenrohr 8 Stunden auf 125° erhitzt. Die Aufarbeitung des schwach gelb gefärbten Reaktionsproduktes ergab ein Destillat vom Sdp. 170—195°, das noch stark chlorhaltig war, und kein Semicarbazon lieferte.

d) Umsetzung äquivalenter Mengen Chlormenthen und Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung

Eine Mischung äquivalenter Mengen Chlormenthen und Silberoxyd, der als Lösungsmittel wäßriger Äthylalkohol zu-

gesetzt war, wurde 6 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierbei wurde ein Teil des Silberoxyds zum Metall reduziert und haftete als Silberspiegel fest am Kolben. Das Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; das Destillat lieferte nach dem Aufarbeiten eine Fraktion vom Sdp. 185—203°, die nur noch Spuren von Halogen enthielt und geringe Mengen eines Semicarbazons vom Schmp. 184—187° ergab.

e) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssigem Silberoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung

Die Mischung wurde 5 Stunden auf dem Sandbade erhitzt. Die Destillation des aufgearbeiteten Reaktionsproduktes lieferte folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 192—202°
2. „ „ 202—207°

Fraktion 2 war chlorfrei und ergab in etwa 10 Minuten ein Semicarbazon vom Schmp. 186—187°.

f) Umsetzung von Chlormenthen mit überschüssiger 50prozent. wäßriger Kalilauge

Die Mischung wurde 18 Stunden auf dem Sandbade erhitzt und ergab nach dem Aufarbeiten folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 184—200°
2. „ „ 200—203°

Fraktion 2 enthielt nur noch Spuren von Halogen und lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 185—187°.

Diese Serienversuche hatten gezeigt, daß die Umsetzungen von Chlormenthen mit überschüssigem Silberoxyd und überschüssiger hochprozentiger Kalilauge nahezu quantitativ verliefen. Es wurden daher Versuche nach beiden Methoden mit größeren Mengen ausgeführt:

Versuch 1

30 g Chlormenthen wurden in 150 g 60prozent. Äthylalkohol gelöst und mit 50 g Silberoxyd (theoretisch erforderliche Menge: 20,14 g) versetzt. Die Mischung wurde 6 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das noch heiße Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation

unterworfen. Das Destillat wurde ausgesalzen, ausgeäthert, und die ätherische Lösung zur Entfernung des Alkohols mehrfach mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdampfen des Lösungsmittels lieferte die Destillation unter Normaldruck folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 150—175° . . . 4 g
2. „ „ 175—200° . . . 3 g
3. „ „ 200—212° . . . 16 g

Die Analysen der drei Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Cl
Fraktion 1	0,4237 g	0,0606 g	3,54 % Cl
„ 2	0,3395 g	0,0047 g	0,34 „ Cl
„ 3	0,6873 g	0,0001 g	0,0036 % Cl

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 184—185°.

Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 59,7 %.

Versuch 2

50 g Chlormenthen (Sdp.$_{13\,mm}$ 92—100°; $d_{13} = 0{,}9726$) wurden mit einer Lösung von 160 g Kaliumhydroxyd in 160 g Wasser 38 Stunden auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde zweimal ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet und das p-Menthon-3 nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

1. Fraktion von 140—180° . . . 6 g
2. „ „ 180—200° . . . 11 g
3. „ „ 200—210° . . . 23 g

Die Analysen der drei Fraktionen ergaben:

	Einwage	AgCl	Cl
Fraktion 1	0,3359 g	0,0605 g	4,46 % Cl
„ 2	0,2748 g	0,0146 g	1,31 „ Cl
„ 3	0,2123 g	0,0001 g	0,02 „ Cl

Das Semicarbazon von Fraktion 3 zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 185—187°. Die Ausbeute an p-Menthon-3 betrug 51,5 %.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. VIII

Verbindungen des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins

Von

Hanns John

(Eingegangen am 9. Januar 1928)

Von den Äthern des 2-Phenyl-4-oxy-chinolins ist bisher nur das von L. Knorr und E. Fertig[1]) dargestellte 2-Phenyl-4-methoxy-chinolin bekannt. Im nachfolgenden sei über die Gewinnung weiterer Derivate der erstgenannten Substanz berichtet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **E. Wünsche**)

2-Phenyl-4-acetyloxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . CO . CH_3$

0,2 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin[2]) (Schmp. 253°) und 4 ccm Essigsäureanhydrid werden 6 Stunden am Steigrohr erhitzt. Dann wird die Flüssigkeit am Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mehrere Tage im Vakuum über Kalk stehen gelassen. Die Menge der auf diese Weise erlangten hellbraunen, bei 70° schmelzenden Verbindung beträgt dann 0,2 g. Aus 8 ccm absolutem Alkohol lange farblose Nadeln. Schmp. 70°.

0,0455 g gaben 2,1 ccm N bei 22° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
N 5,32	5,05 %

Das Acetylprodukt löst sich sehr schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Pikrat bildet rhomboedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

---

[1]) Ber. **30**, 939 (1897).

[2]) Betreffs Literatur vgl. H. John, dies. Journ. [2] **118**, 305 (1928).

2-Phenyl-benzoyloxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . CO . C_6H_5$

1,0 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin werden in 75 ccm 20 prozent. Natronlauge gelöst und unter Abkühlen und Schütteln 0,7 g Benzoylchlorid zugesetzt. Der nach längerer Zeit sich bildende gelbe, flockige Niederschlag wird auf einer Nutsche gesammelt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Umkrystallisation aus 10 ccm eines Gemisches von 1 Tl. absoluten Alkohol und 2 Tln. Benzol liefert nach starkem Einengen der Flüssigkeit 0,46 g bei etwa 86° schmelzender, langer gelber Nadeln. Zweimalige Umkrystallisation dieses Produktes aus trockenem Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 90—91°.

0,0593 g gaben 2,1 ccm N bei 23° und 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	4,31	3,88 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Das Pikrat bildet kurze, starke, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln.

2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_2H_5$

0,6 g nach H. John[1]) gewonnenes 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit 1,0 g einer 14proz. absoluten alkoholischen Kalilauge in einem geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 145 bis 165° erhitzt. Der entstandene Krystallbrei wird auf einem Filter gesammelt, chlorfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,5 g. Schmp. 95°. Umkrystallisation aus 4 ccm absolutem Alkohol liefert breite, farblose, prismatische Nadeln, welche bei 100—102° schmelzen.

0,0709 g gaben 4,0 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	5,63	5,9 %

Das 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat und Sulfat bilden lange, farblose, das Nitrat sehr dünne prismatische Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base weiße, meist verfilzte, Kaliumchromat gelbe, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ferrocyankalium kleine, grüne undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren

[1]) Dies. Journ. [2] 118, 303 (1928).

Lösung der Verbindung einen Niederschlag langer, dunkelvioletter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in Form kurzer, prismatischer Krystalle.

0,5 g 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin mit 25 ccm konz. Salzsäure 48 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht, liefern neben 0,35 g unverändertem Ausgangsmaterial 0,038 g 2-Phenyl-4-oxy-chinolin vom Schmp. 252°. 0,5 g 2-Phenyl-4-äthoxy-chinolin mit 3 ccm konz. Salzsäure 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 140—150° erhitzt, ergeben 0,4 g bei 253° schmelzendes 2-Phenyl-4-oxy-chinolin und 0,06 g nicht gespaltenen Äther.

2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_6H_5$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit etwa 4 g Phenol und 0,14 g Kaliumhydroxyd in einem Bombenrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das überschüssige Phenol entfernt ist und hierauf der im Kolben vorhandenen Flüssigkeit ein wenig Kalilauge zugesetzt, wodurch die erst schmierige Substanz erstarrt. Diese wird zerrieben, auf einer Nutsche gesammelt, alkalifrei gewaschen und bei 110° getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,65 g. Schmp. 236°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 25 ccm Alkohol liefert lange starke, schwach gelb gefärbte Prismen. Schmp. 252°.

0,0511 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{15}ON$:		Gefunden:
N	4,71	4,47 %

Das 2-Phenyl-4-phenoxy-chinolin ist selbst in der Hitze schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat bildet weiße lange, das Sulfat farblose lange, feine, gleichfalls in Wasser schwer lösliche, das Nitrat lange Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Substanz einen Niederschlag farbloser, starker, büschelig angeordneter, Kaliumchromat gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kleine dunkelviolette, gekrümmte Krystalle. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_6H_4 . CH_3$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,27 g m-Kresol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie

früher 9 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird erst mehrmals mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit Wasser alkalifrei gewaschen und das entstandene braune Pulver bei 100—110° getrocknet. Es wiegt dann 0,45 g. Schmp. 235°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol liefert farblose, große lanzettförmige Nadeln. Schmp. 241—243°.

0,0664 g gaben 2,9 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	4,50	4,71 %

Das 2-Phenyl-4-(m)-kresoxy-chinolin ist sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat bilden farblose, lange, feine Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Verbindung kurze farblose, meist strahlig angeordnete Krystalle, Kaliumchromat gelbe, oft zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen aus kleinen, violetten Krystallen bestehenden Niederschlag. Das Pikrat ist in Alkohol sehr leicht löslich.

2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin,

$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_6H_4 . NO_2$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,35 g p-Nitrophenol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 10 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und im Vakuum getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,7 g. Schmp. 83°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 8 ccm absolutem Alkohol liefert weiße würfelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 88—90°.

0,0528 g gaben 3,9 ccm N bei 27° und 744 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_3N_2$:		Gefunden:
N	8,18	7,93 %

Das 2-Phenyl-4-(p)-nitro-phenoxy-chinolin ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange farblose, das Sulfat farblose feine, lanzettförmige Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Verbindung einen weißen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat meist büschelig angeordnete, lanzettförmige gelbe Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung der Substanz kurze dunkle Nadeln. Das Pikrat kommt aus

Alkohol in kurzen, starken, dreikantigen Prismen, welche bei 194° schmelzen.

2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_6H_4 . NH_2$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,27 g p-Aminophenol und 1,0 g 14 prozent. absolute alkoholische Kalilauge werden wie früher 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Das stark fluorescierende Reaktionsprodukt wird in der eben ausreichenden Menge heißer 2 n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und abgekühlt. Die ausfallende braungelbe Substanz wiegt nach Trocknen im Vakuum 0,35 g und schmilzt bei 185—190°. Umkrystallisation aus wenig angesäuertem Wasser erhöht den Schmelzpunkt auf 195°. Aus der Lösung dieses Salzes fällt Ammoniak die freie Base, die nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank erstarrt und nach Waschen und Trocknen über Schwefelsäure bei 75° schmilzt. Umkrystallisation aus 4 ccm absolutem Alkohol liefert rein weiße, lange Nadeln. Schmp. 81°.

0,0721 g gaben 6,00 ccm N bei 22° und 738 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}ON_2$:		Gefunden:
N	8,94	9,10 %

Das 2-Phenyl-4-(p)-amino-phenoxy-chinolin ist in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht löslich.

Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose, das Sulfat lange feine, das Nitrat lichtgelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Verbindung einen Niederschlag kleiner undeutlicher Krystalle, Kaliumchromat schöne gelbe, Ferrocyankalium kleine undeutliche Nadeln. Jod–Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine Fällung von feinen gelbroten Nadeln.

2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . O . C_6H_4 . OCH_3$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,31 g Guajacol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 8 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird erst mit verdünnter Kalilauge, hierauf mit Wasser alkalifrei gewaschen und getrocknet. Die Menge beträgt dann 0,43 g. Schmp. 230°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 10 ccm absolutem Alkohol liefert farblose dicke Nadeln, welche bei 246° schmelzen.

0,0689 g gaben 2,8 ccm N bei 24° und 742 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	4,28	4,40 %

Das 2-Phenyl-4-(o)-methoxy-phenoxy-chinolin löst sich schwer in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange farblose, haarförmige, das Sulfat kurze farblose Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz meist zu Rosetten vereinigte Krystalle, Kaliumchromat gelbe, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ferrocyankalium kleine undeutliche Krystalle. Jod–Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung einen Niederschlag kurzer violetter Nadeln. Das Pikrat bildet starke oktaedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle.

2-Phenyl-4-(o)-iso-propyl-(m)-methyl-phenoxy-chinolin,

$$C_6H_5.C_9H_5N.O.C_6H_3.CH(CH_3)_2.CH_3$$

0,6 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, 0,38 g Thymol und 1,0 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher 10 Stunden auf 200—215° erhitzt. Das Produkt wird zwecks Entfernung nicht in Reaktion getretenen Ausgangsmaterials mit Wasserdampf behandelt und hierauf bei 110° getrocknet. Es wiegt dann 0,41 g. Schmp. 240°. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol, nachfolgend aus einem Gemisch von 3 Tln. Benzol und 1 Tl. absoluten Alkohol liefert bei 252° schmelzende, sehr starke, farblose, lanzettförmige Nadeln.

0,0576 g gaben 2,1 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{23}ON$:		Gefunden:
N	3,96	4,05 %

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Chlorhydrat und Nitrat bilden lange, haarförmige, das Sulfat feine farblose, lanzettförmige Nadeln. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Substanz einen aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehenden Niederschlag, Kaliumchromat gelbe, meist zu Rosetten vereinigte, Ferrocyankalium kleine grüne, nadelförmige Krystalle. Jod–Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kleine kurze Nadeln. Das Pikrat stellt schöne rhomboedrische, in Alkohol leicht lösliche Krystalle dar.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. IX

2-Phenyl-4-mercapto-chinolin und 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure

Von

Hanns John

(Eingegangen am 12. Januar 1928)

Aus später zu erörternden Gründen erschien die Darstellung schwefelhaltiger 2-Phenyl-chinoline[1]) erstrebenswert. Die Gewinnung einiger dieser Verbindungen sei im nachfolgenden mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von **E. Wünsche**)

2-Phenyl-4-mercapto-chinolin,
$C_6H_5 . C_9H_5N . SH$

0,6 g nach H. John[2]) gewonnenes 2-Phenyl-4-chlor-chinolin, gelöst in 1,2 ccm absolutem Alkohol, und 0,4 g Kaliumhydrosulfid (2 Mol) werden im geschlossenen Rohr 8 Stunden auf 150—160° erhitzt. Der orangerote Inhalt der Bombe wird mit wenig Wasser in eine Schale gespült, diese Flüssigkeit unter starker Kühlung mit 2/n-Essigsäure neutralisiert, der dadurch ausfallende flockig-krystallinische Niederschlag auf der Nutsche bis zur Farblosigkeit des Filtrats mit

[1]) Über nicht phenylierte schwefelhaltige Chinolinderivate vgl. u. a. J. Roos, Ber. **21**, 619 (1888); O. Fischer, Ber. **32**, 1305 (1899); A. Edinger, Ber. **41**, 937 (1908); E. Besthorn u. B. Geisselbrecht, Ber. **53**, 1017 (1920).

[2]) Dies. Journ. [2] **118**, 303 (1928).

Eiswasser gewaschen und sofort im Vakuum getrocknet. Die Menge der bei 160° sinternden, bei 170° schmelzenden Substanz beträgt dann 0,8 g. Dieses Produkt wird in 2/n-Kalilauge gelöst, die farblose Lösung filtriert und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es fallen starke gelbe Nadeln aus, die nach Trocknen im Vakuum erst unter Zuhilfenahme von Tierkohle aus 25 ccm eines Gemisches von 1 Tl. absolutem Alkohol und 3 Tln. Benzol, hierauf aus 25 ccm Benzol umkrystallisiert werden. Es resultieren tiefgelbe, plattenförmige Krystalle, die bei 175—176° unter vorangehender Entfärbung schmelzen.

0,0401 g gaben 2,2 ccm N bei 27° und 752 mm.
0,2646 g „ 0,2620 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{11}NS$:		Gefunden:
N	5,90	5,95 %
S	13,5	13,6 „

Das 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin ist leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Äther.

Das Chlorhydrat bildet sehr kleine undeutliche Krystalle, das Sulfat einen weißen flockigen Niederschlag, das Nitrat lange haarförmige Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kleine undeutliche, Kaliumchromat kleine gelbe, Ferrocyankalium sehr kleine rote Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Verbindung Ausscheidung kleiner dunkler Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in langen dicken Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Das Kalisalz bildet feine, weiße verfilzte Nadeln, die in 33 prozent. Kalilauge schwer löslich sind.

Das 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin verliert — längere Zeit an der Luft liegen gelassen oder verschlossen aufbewahrt — die Eigenschaft, sich in Alkalien zu lösen. Dieses zunächst hellgelbe Produkt krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 175—176° schmelzen. Die bei der Analyse gefundenen Werte deuten auf das Di-(2-phenyl-4-chinolyl)-disulfid hin.

0,0895 g gaben 4,8 ccm N bei 25° und 744 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{20}N_2S_2$:		Gefunden:
N	5,93	5,82 %

Die Verbindung ist schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat stellt lange feine, farblose Nadeln dar, das Sulfat und Nitrat bilden kleine undeutliche Krystalle. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kurze prismatische, Kaliumchromat kleine gelbe undeutliche Krystalle, Ferrocyankalium grüne, sehr kurze Nadeln. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung einen Niederschlag kleiner roter Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in feinen gelben Nadeln, die bei 197° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinolyl-methyl-sulfid,

$C_6H_5 . C_9H_5N . S . CH_3$

0,4 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Methylalkohol, 0,24 g Methyl-jodid und 0,7 g einer 14prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden unter Rückflußkühlung 12 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen des Kolbeninhaltes in kaltes Wasser fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Eisschranke auf einer Nutsche gesammelt, halogenfrei gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Die Menge des dann bei 62° schmelzenden Produktes beträgt 0,35 g. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol liefert farblose, rhomboederförmige Platten. Schmp. 64°.

0,0870 g gaben 4,6 ccm N bei 25° und 743 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NS$:		Gefunden:
N	5,57	5,73 %

Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Das Chlorhydrat bildet sehr lange farblose Nadeln, das Sulfat gelbliche feine Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kurze, feine farblose, Kaliumchromat kurze gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium sehr kleine Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung schöne, kurze, gelbrote Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen prismatischen Krystallen, welche bei 225° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinolyl-äthyl-sulfid,

$C_6H_5 . C_9H_5N . S . C_2H_5$

0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,20 g Äthyl-jodid und 0,5 g einer 14proz. absoluten alkoholischen Kalilauge werden wie früher erhitzt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise aufgearbeitet. Es

resultieren 0,3 g bei 84° schmelzende Substanz. Zweimalige Umkrystallisation aus je 5 ccm absolutem Alkohol ergibt farblose, große, regelmäßig ausgebildete Rhomboeder. Schmp. 84,5°. Bei etwa 90° destilliert das Produkt als schwach gelb gefärbtes Öl ab.

0,0595 g gaben 2,9 ccm N bei 25° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}NS$:		Gefunden:
N	5,28	5,25 %

Die Verbindung löst sich leicht in den gebräuchlichsten der organischen Lösungsmittel.

Das Chlorhydrat stellt schöne farblose, das Sulfat farblose feine Nadeln dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Substanz kleine nadelförmige Krystalle, Kaliumchromat lange feine, gelbe Nadeln, Ferrocyankalium sehr kleine grünliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base einen aus gelben prismatischen Krystallen bestehenden Niederschlag. Das Pikrat kommt aus absolutem Alkohol, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, in breiten, lanzettförmigen Krystallen, die bei 192° schmelzen.

2-Phenyl-4-chinolyl-iso-amyl-sulfid,

$$C_6H_5.C_9H_5N.S.CH_2.CH_2.CH.(CH_3)_2$$

0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,19 g Iso-amyl-bromid und 0,5 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden 8 Stdn., wie vorstehend angegeben, erhitzt. Die nach Eingießen des Kolbeninhaltes in Wasser erlangte, von Öltröpfchen getrübte Flüssigkeit wird mit Äther extrahiert und die vereinigten, filtrierten Auszüge im Scheidetrichter mit 2/n-Salzsäure behandelt. Es fallen weiße, sehr feine Nadeln aus, die auf einer Nutsche gesammelt, mit wenigen Tropfen kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Stangenkali getrocknet werden. Die Menge dieses dann bei 170° schmelzenden Salzes beträgt 0,41 g. Umkrystallisation erst aus schwach angesäuertem Wasser, hierauf aus 20 ccm absolutem Alkohol ergibt rein weiße, meist zu Büscheln vereinigte, lanzettförmige, kurze Nadeln. Schmp. 170—171°.

0,0492 g gaben 1,9 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NSCl$:		Gefunden:
N	4,07	4,27 %

Der Iso-amyläther des 2-Phenyl-4-mercapto-chinolins bildet ein schwach gelb gefärbtes, unangenehm riechendes, in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht lösliches Öl, das vorläufig nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Sulfat stellt kleine undeutliche Krystalle dar. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base sehr kurze farblose, Kaliumchromat gelbe schmale Nadeln, Ferrocyankalium kleine blaue, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen aus kurzen violetten Nadeln bestehenden Niederschlag.

2-Phenyl-4-chinolyl-allyl-sulfid,
$C_6H_5.C_9H_5N.S.CH:CH.CH_3$

0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 0,16 g Allyl-bromid und 0,5 g einer 14 proz. absoluten alkoholischen Kalilauge werden unter Rückflußkühlung 8 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und die resultierende Flüssigkeit wie eben beschrieben aufgearbeitet. Das Gewicht des auf diese Weise erlangten salzsauren, bei 156° schmelzenden Salzes beträgt 0,38 g. Mehrmalige Umkrystallisation aus je etwa 200 ccm 2/n-Salzsäure liefert lange, feine farblose Nadeln. Schmp. 169°.

0,0475 g gaben 2,0 ccm N bei 29° und 750 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}NSCl$:		Gefunden:
N	4,48	4,52 %

Die Base bildet ein farbloses — in den meisten der gebräuchlichsten organischen Lösungsmittel leicht lösliches — Öl, das bisher nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Sulfat stellt lange feine Nadeln dar. Quecksilberchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen Niederschlag kurzer, oft zu Büscheln vereinigter, Kaliumchromat kurzer gelber Nadeln, Ferrocyankalium kleine blaugrüne, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium fällt aus der schwefelsauren Lösung kurze violette, nadelförmige Krystalle.

2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure,
$C_6H_5.C_9H_5N.SO_2.(OH)$

1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin werden mit einer Lösung von 3 g Natrium-bisulfit in 10 ccm Wasser unter Rückflußkühlung so lange gekocht, bis das beim Erwärmen sich als

ölige Tropfen ausscheidende 2-Phenyl-4-chlor-chinolin verschwunden ist. Der durch das ausgefallene Natriumsalz der 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure fast fest erscheinende Kolbeninhalt wird — im Mittel nach 20 stündigem Erhitzen — mit wenig heißem Wasser in Lösung gebracht und diese nach Zusatz von etwas Tierkohle lauwarm filtriert. Das Filtrat wird in der Kälte mit n-Salzsäure kongosauer gemacht, der dadurch entstehende krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, in etwas mehr als der berechneten Menge 10 prozent. Sodalösung unter schwachem Erwärmen gelöst, diese Lösung nach Filtration mit n-Salzsäure neutralisiert und der nun rein weiße Niederschlag chlorfrei gewaschen. Die Substanz bildet dann, unter dem Mikroskop als kleine, zu Drusen vereinigte Blättchen erkennbare Krystalle, deren Menge nach Trocknen bei 110° 1,4 g beträgt und die über 290° schmelzen.

0,0450 g gaben 2,1 ccm N bei 26° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3NS$:		Gefunden:
N	4,98	5,08 %

0,3142 g verbrauchten 11,2 ccm n/10-KOH. Ber. N 11,0 ccm.

Die 2-Phenyl-chinolin-4-sulfosäure ist sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachloräthan, Benzol, Nitrobenzol und Dekalin. Aus Eisessig kommen kurze farblose Nadeln.

Salze: Li: feine, leicht lösliche, Be: kurze feine, meist zu Doppelrosetten vereinigte, Na und K: lange feine Nadeln, Mg: schöne farblose, prismatische Täfelchen, Al: lange starke, Ca und V: lange feine, oft in Büscheln angeordnete Nadeln, Mn: kleine rhomboedrische Krystalle, Fe: kurze gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Co: große rote, prismatische Krystalle, Ni: aus kleinen farblosen Nadeln bestehende kugelige Aggregate, Cu: kleine bläuliche, Zn: große farblose, prismatische Krystalle, Zr: kurze farblose, oft büschelig angeordnete Nadeln, Ag: schöne farblose, würfelförmige Krystalle, Cd: kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln, Ba: lange feine, farblose Prismen, Hg: kurze farblose, starke Nadeln, Pb: starke lange, farblose Prismen, Bi: feine lange, oft in Büscheln vereinigte, U: kurze gelbe, in Rosetten angeordnete Nadeln.

Erhitzen von 0,2 g 2-phenyl-chinolin-4-sulfosaurem Natrium mit 0,11 g Äthyljodid und 4 ccm absolutem Alkohol ergab 0,05 g einer in Alkali unlöslichen, bei etwa 100° schmelzenden Substanz. Umkrystallisation derselben aus 2 ccm 70 prozent. Alkohol lieferte kleine dicke, farblose Nadeln. Schmp. 122—125°. Auf eine Analyse dieser Verbindung mußte, da davon zu wenig vorhanden, vorläufig verzichtet werden.

(Di-2-phenyl-4-chinolyl)-sulfid, $(C_6H_5 . C_9H_5N)_2 . S$

0,3 g 2-Phenyl-4-mercapto-chinolin, 0,31 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,5 g einer 14 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge werden im geschlossenen Rohr 10 Stunden auf 120° erhitzt. Der Inhalt der Bombe wird in Wasser gegossen und diese Flüssigkeit längere Zeit im Kühlschrank stehen gelassen. Das anfangs als gelbes Öl ausgefallene Reaktionsprodukt erstarrt zu einer flockigen Masse, die nach Waschen und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 0,4 g wiegt. Schmp. etwa 90°. Zweimalige Umkrystallisation aus je 10 ccm absolutem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle ergibt weiße, sehr starke Nadeln, die bei 95° schmelzen.

0,0523 g gaben 2,8 ccm N bei 22° und 736 mm.
0,3215 g „ 0,1724 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{20}N_2S$:		Gefunden:
N	6,36	6,16 %
S	7,28	7,37 „

Das (Di-2-phenyl-4-chinolyl)-sulfid löst sich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform.

Das Chlorhydrat bildet kurze feine, meist verfilzte, das Sulfat schön ausgebildete lange Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung einen weißen, undeutlich krystallisierten Niederschlag, Kaliumchromat lange gelbe, lanzettförmige Nadeln, Ferrocyankalium grüne, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium bewirkt in der schwefelsauren Lösung der Substanz Abscheidung eines dunkelgefärbten Öles, das nach einiger Zeit zu einer braunen krystallinischen Masse erstarrt. Das Pikrat kommt aus Alkohol in kurzen breiten, meist zu Rosetten angeordneten Stäbchen.

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Chinolinderivate. X

4-(2-Phenyl-chinolyl)-amino-benzoesäuren

Von

Hanns John

(Eingegangen am 11. Februar 1928)

Derivate des 2-Phenyl-4-amino-chinolins wurden in den Berichten[1]) und in diesem Journal[2]) beschrieben. Im nachfolgenden sei die Darstellung der oben genannten Verbindungen aus 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und den drei Amino-benzoesäuren mitgeteilt. — Von diesen Produkten, welche auch durch Erhitzen der Ausgangsstoffe im geschlossenen Rohr erlangt werden können, erscheint die 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(o)-amino-benzoesäure infolge ihrer Fähigkeit zu intramolekularen Kondensationen beachtenswert.

Beschreibung der Versuche

4-(2-Phenyl-chinolyl)-(o)-amino-benzoesäure,

$C_6H_5 . C_9H_5N . NH . C_6H_4 . COOH$

1,2 g nach H. John[3]) gewonnenes 2-Phenyl-4-chlor-chinolin (Schmp. 64°) und 0,7 g Anthranilsäure werden in 25 ccm Amylalkohol gelöst und diese Lösung 8—10 Stunden unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Hierauf werden etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert und der im Kolben verbleibende Rest auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der auf diese Weise erlangte gelbbraune, zähflüssige Rück-

---

[1]) H. John, Ber. **59**, 1447 (1926).

[2]) H. John, dies. Journ. [2] **118**, 303 (1928).

[3]) Dies. Journ. [2] **118**, 303 (1928).

stand wird mit n/5-Kalilauge so lange ausgekocht, bis eine Probe des Fitrats bei Zusatz von verdünnter Essigsäure selbst nach längerer Zeit keine Fällung mehr gibt, die Auszüge filtriert — am Filter bleibt eine geringe Menge Harz zurück —, etwas eingeengt, stark abgekühlt und mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach 12 stündigem Stehen im Eisschrank wird der gelbe krystallinische Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, essigsäurefrei gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wiegt dann 1 g und schmilzt bei 210°. Diese Substanz wird in — etwas mehr als berechnet — n/2-Sodalösung unter schwachem Erwärmen gelöst, diese Flüssigkeit nach Zusatz von ein wenig Tierkohle filtriert und in der Kälte mit verdünnter Essigsäure neutralisiert. Umkrystallisation des nun erhaltenen, gewaschenen und bei 100° getrockneten Produkts aus 180—200 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert kurze gelbe Nadeln, die bei 218° sintern und bei 232—236° unt. Zers. schmelzen.

0,2080 g gaben 15,40 ccm N bei 20° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2N_2$:	Gefunden:
N 8,23	8,29 %

0,353 g verbrauchten 10,12 ccm NaOH. Ber. 10,4 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(o)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin, kaltem Eisessig, schwerer in Chloroform und Benzol.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer 2n/1-Weinsäurelösung.

Li-, Mg-, Ca-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Zn-, Sr-, Zr-, Ag-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Be- und Al-Salz: kurze, feine, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. V-Salz: aus undeutlich ausgebildeten Krystallen bestehende kleine kugelige Aggregate. Ni- und Cu-Salz: gallertige Fällungen. Bi-Salz: farblose, lange, sehr breite Nadeln. Th-Salz: in Wasser sehr leicht löslich.

0,3 g bei 120° getrocknete, bei 234° schmelzende 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(o)-amino-benzoesäure wurden mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) 10 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, hierauf die gelbbraune Lösung in Eiswasser gegossen und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der nach 12 stündigem Stehen im Kühlschrank ausgefallene

krystallinische Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, alkalifrei gewaschen und bei 100° getrocknet. Er wog dann 0,16 g. Der Schmp. lag über 302°. Umkrystallisation erst aus 170 ccm Eisessig, hierauf aus 50 ccm absolutem Alkohol ergab farblose, gut ausgebildete, oft zu Rosetten vereinigte, breite Nadeln. Schmp. über 305°. Die Substanz sublimierte bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas und bildete dann farblose rhomboedrische Platten. Sie löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Diese Lösung zeigte eine sehr schwache blaue Fluorescenz. — Die alkalische Flüssigkeit, der das Waschwasser zugefügt worden war, wurde in der Kälte mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Nach längerer Zeit entstand eine gelbe krystallinische Fällung, die abgesaugt, gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Gewicht: 0,1 g. Schmp. über 305°. — Dieses Produkt löste sich leicht in Alkalien. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem Ausgangsmaterial ergab 270°. — Für eine genauere Identifizierung dieser Substanzen reichten die vorhandenen Mengen nicht aus.

Die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf die in Frage stehende Säure bildet Gegenstand einer Untersuchung, deren Ergebnisse später mitgeteilt werden.

4-(2-Phenyl-chinolyl)-(m)-amino-benzoesäure

1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,7 g m-Amidobenzoesäure, gelöst in 25—30 ccm Amylalkohol, werden wie vorstehend beschrieben erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1,2 g bei 231—232° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus etwa 1200 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert gelbe quadratische Blättchen, die bei 273° schmelzen.

0,1532 g gaben 11,50 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,23	8,37 %

0,198 g verbrauchten 5,80 ccm n/10-NaOH. Ber. 5,83 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(m)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, leicht in siedendem Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin, kaltem Eisessig, schwerer in Chloroform,

Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chlorbenzol und heißem Wasser.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer 2n/1-Weinsäurelösung.

Li-, Mg-, Ca-, Cr-, Fe-, Sr-, Zr-, Cd-, Ba-, Hg-, Pb-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Be-Salz: feine kurze Nadeln, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Al-Salz: aus undeutlich ausgebildeten Krystallen bestehende kugelige Aggregate. V-Salz: kurze, prismatische Krystalle. Mn-Salz: große, oft quadratische, plattenförmige Krystalle. Ni-Salz: schöne, prismatische Krystalle. Co- und Zn-Salz: kurze, lanzettförmige Krystalle. Cu-Salz: grüne Krystalle, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Ag- und Bi-Salz: feine, weiße Nadeln. Th-Salz: gallertige Fällung.

4-(2-Phenyl-chinolyl)-(m)-amino-benzoesäure-äthylester,

$C_6H_5 . C_9H_5N . NH . C_6H_4 . COOC_2H_5$

0,4 g 2-Phenyl-4-chinolyl-(m)-amino-benzoesäure (Schmp. 273°), 0,4 g konzentrierte Schwefelsäure und 20 ccm absoluter Alkohol werden 7—8 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erhitzt. Dann werden etwa 10 ccm Alkohol abdestilliert, der Inhalt des Kolbens auf Eis gegossen und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird der entstandene weiße Niederschlag auf einer Nutsche gesammelt, alkalifrei gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Er wiegt dann 0,31 g und schmilzt bei 173°. Umkrystallisation aus 18 ccm absolutem Alkohol ergibt nach geringem Einengen der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur kurze, breite farblose Nadeln vom Schmp. 174°.

0,2183 g gaben 14,80 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,61	7,69 %

Der 2-Phenyl-4-chinolyl-(m)-amino-benzoesäure-äthylester löst sich leicht in heißem Benzol, kommt daraus in kurzen feinen Nadeln, etwas schwerer in Äther und Chloroform.

4-(2-Phenyl-chinolyl)-(p)-amino-benzoesäure

1,2 g 2-Phenyl-4-chlor-chinolin und 0,7 g p-Amido-benzoesäure, gelöst in 30—40 ccm Amylalkohol, werden

18—20 Stunden wie früher erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 1 g bei 288—290° schmelzende Säure. Umkrystallisation aus etwa 800 Teilen 96 prozent. Alkohol liefert kleine, zu graugelben kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle, die bei 305° schmelzen.

0,1734 g gaben 12,95 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_2N_2$:		Gefunden:
N	8,23	8,32 %

0,314 g verbrauchten 9,15 ccm n/10-NaOH. Ber. 9,25 ccm.

Die 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(p)-amino-benzoesäure ist unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, sehr schwer in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chlorbenzol, leicht in siedendem Nitrobenzol, Tetrahydronaphthalin und kaltem Eisessig.

In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Substanz schwer, leicht in einer 2n/1-Weinsäurelösung.

Li-Salz: feine Nadeln, meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Be-Salz: gallertiger Niederschlag, aus welchem sich nach längerer Zeit breite stark gekrümmte lanzettförmige Krystalle abscheiden. Mg- u. V-Salz: sehr kleine kugelige Krystallaggregate. Al-Salz: breite, oft rosettenförmig angeordnete Krystalle. Ca-, Cr-, Fe-, Zn-, Zr-, Ag-, Ba-, Bi-, Th-, U-Salz: undeutlich krystallisierte Niederschläge. Mn- und Co-Salz: kleine Nadeln. Ni-Salz: kurze, breite lanzettförmige Krystalle. Cu-Salz: zu Drusen vereinigte Nadeln. Sr- und Cd-Salz: feine, meist verfilzte Nadeln. Hg- und Pb-Salz: feine lange, haarförmige Nadeln.

4-(2-Phenyl-chinolyl)-(p)-amino-benzoesäure-äthylester

Darstellung und Aufarbeitung wie oben. Ergebnis: aus 0,4 g Säure 0,35 g bei 86° schmelzender Ester. Umkrystallisation erst aus 30 ccm trockenem Äther, dann aus 3 ccm Chloroform erhöht den Schmp. auf 92°.

0,1923 g gaben 13,10 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_2N_2$:		Gefunden:
N	7,61	7,71 %

Der 4-(2-Phenyl-chinolyl)-(p)-amino-benzoesäure-äthylester löst sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel schon in der Kälte.

Im Hinblick darauf, daß die vorstehend erwähnten Substanzen N-substituierte Aminobenzoesäuren darstellen, werden ihre etwaigen anästhesierenden Eigenschaften geprüft werden.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Über zweiwertige Triazene[1])

Von

Hans Kleinfeller

(Eingegangen am 4. Februar 1928)

Darstellung und Studium von Substanzen, die im Molekül zweimal den Triazenrest enthalten, interessieren im Hinblick auf Ringschlüsse, die ähnlich der v. Pechmannschen Synthese von Osotriazolen[2]) oder der Dimrothschen Synthese von 1,2,3,5-Tetrazolen[3]) zu Pentazinen oder höhergliedrigen Ringsystemen mit fünf Stickstoffatomen führen könnten.

Bedient man sich zur Darstellung zweiwertiger Triazene der Einwirkung von Grignardverbindungen auf Azide[4]), so gibt es drei Möglichkeiten: entweder von zweiwertigen Aziden und einwertigen Grignardverbindungen, oder von zweiwertigen Grignardverbindungen und einwertigen Aziden auszugehen, oder endlich zweiwertige Azide auf zweiwertige Grignardverbindungen einwirken zu lassen. Alle drei Wege führen zum Erfolg.

m-Phenylendiazid liefert, mit Magnesiumbromäthyl umgesetzt, nach der Zersetzung der Magnesiumverbindung Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol (I); analog entsteht mit Magnesiumbrombenzol Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol (II). Die Säureabspaltung, die entsprechend

I.

II.

[1]) Vgl. auch die Inaug.-Diss. von W. Lincke, Kiel 1927.

[2]) Ann. Chem. **262**, 269 (1891).

[3]) Ber. **43**, 2899 (1910).

[4]) O. Dimroth, Ber. **36**, 909 (1903); **38**, 670 (1905); **39**, 3905 (1906).

den Beobachtungen Dimroths[1]) bei der rein aromatischen Verbindung II schwieriger als bei der gemischt fettaromatischen Verbindung I verlaufen sollte, geht in beiden Fällen — wohl infolge der Anhäufung labiler Gruppen — mit größter Leichtigkeit vor sich, wobei wie bei den einfachen Triazenen $^2/_3$ des Gesamtstickstoffs abgegeben werden, eine Ringschließung also nicht erfolgt.

Die Umwandlung in ein Triazen verdient besonderes Interesse bei einem Diazid, dessen Azidreste an ein und demselben Kohlenstoffatom sich befinden, bei dem von G. Schroeter[2]) hergestellten Benzophenondiazid. Bringt man dieses mit Grignardverbindungen zusammen, so erhält man in äußerst heftiger Reaktion die entsprechenden Triazene[3]), $(R–NH–N=N)_2C(C_6H_5)_2$, als Öle, die allerdings in erheblicher Menge Benzophenondichlorid (von der Darstellung des Azids herrührend), unverändertes Benzophenondiazid, Benzophenon (durch Hydrolyse von Benzophenondichlorid oder -diazid entstanden) und die aus Benzophenon und den jeweils angewandten Grignardverbindungen entstandenen Carbinole als Verunreinigungen enthalten. Krystallisation oder Destillation im Vakuum oder Hochvakuum läßt sich nicht durchführen. Läßt man die öligen Triazene bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen, so gehen sie unter langsamer, andauernder Stickstoffentwicklung (diesmal nur ein Drittel des Gesamtstickstoffs) über in 1,5-Diphenyltetrazol, das, wie G. Schroeter gezeigt hat[4]), auch aus dem Benzophenondiazid direkt beim Erhitzen auf 140—160° entsteht. Est ist kaum anzunehmen, daß bei der geschilderten Reaktion das Tetrazolderivat sich ebenfalls direkt aus dem Azid bildet, denn die beiden Vorgänge, Bildung des Triazens und dessen Umwandlung in Diphenyltetrazol, sind scharf voneinander getrennt.

Weiterhin sei berichtet über Umsetzungen, die vom Acetylenbismagnesiumbromid[5]) ausgehen und zu Triazenen mit stark ungesättigter, etwas seltsam anmutender Struktur führen, z. B.:

III. $C_6H_5–NH–N=N–C\equiv C–N=N–NH–C_6H_5$

IV. $Br.C_6H_4–NH–N=N–C\equiv C–N=N–NH–C_6H_4.Br$

---

[1]) Ber. **38**, 687 (1905).

[2]) Ber. **42**, 2336, 3360 (1909); **44**, 1201 (1911).

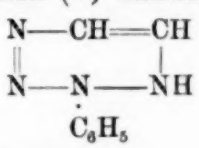
[3]) Vgl. hierzu das Verhalten von Carbonylazid: A. Bertho, dies. Journ. [2] **116**, 104 (1927). [4]) A. a. O.

[5]) Bl. [3] **30**, 210 (1903); A. ch. [8] **16**, 335 (1909); Ber. **57**, 1690 (1924).

Für die Reaktion besonders geeignete Azide sind Phenylazid und p-Bromphenylazid (wenig erfreuliche Produkte erhält man bei Anwendung von Methylazid, Benzylazid, p-Nitrophenylazid und Naphtylazid). Es zeigte sich, daß bei der Reaktion zwischen Acetylenmagnesiumdibromid und Phenylazid neben dem Triazen $C_{14}H_{12}N_6$ (III) vom Schmp. 170° eine isomere Verbindung vom Schmp. 156° entsteht. Auch beim analogen Versuch mit p-Bromphenylazid bekommt man neben dem Triazen $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ (IV) vom Schmp. 215° ein Isomeres, das bei 198° schmilzt. Daß es sich bei den höher schmelzenden Verbindungen um Triazene handelt, geht daraus hervor, daß diese Körper Silberverbindungen und mit Phenylisocyanat die entsprechenden Harnstoffe bilden, während den niedriger schmelzenden Stoffen diese Fähigkeit abgeht.

Während die bromhaltigen Produkte (IV und die isomere Verbindung) in keiner Weise von Säuren angegriffen werden, selbst nicht von kochender konzentrierter Schwefelsäure, gelingt die Spaltung glatt bei den Verbindungen $C_{14}H_{12}N_6$ (III und die isomere Verbindung), wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Das Triazen III verliert hierbei nicht wie zu erwarten $^2/_3$ des Gesamtstickstoffs (entsprechend vier Atomen Stickstoff), sondern nur ein Drittel, also zwei Atome Stickstoff, und geht über in eine Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmelzpunkt 107°, die man zunächst für das von Dimroth aufgefundene 1-Phenyl-5-aminotriazol[1]) (Schmp. 110°) zu halten geneigt sein könnte. Allein Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen, Beständigkeit gegenüber kochenden Säuren und andere Eigenschaften stimmen durchaus nicht mit denen des Triazolderivates überein; die Frage, ob es sich bei der in Rede stehenden Substanz vielleicht um einen Vertreter der bisher nicht bekannten (nicht mit anderen Ringen kondensierten) 1,2-Dihydro-1,2,3,4-tetrazine, nämlich um das 2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin (V) handelt, wird zurzeit geprüft.[2])

V.



[1]) Ann. Chem. **364**, 211 (1909).

[2]) Vgl. hierzu R. Stollé, Ber. **59**, 1742 (1926) und D. Vorländer, Ber. **60**, 849 (1927).

Die Spaltung der niedriger schmelzenden Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ (Schmp. 156°) mit Säuren verläuft nicht einheitlich: die Menge des abgespaltenen Stickstoffs liegt zwischen einem und zwei Atomen; es entstehen zwei Zersetzungsprodukte, von denen das eine wieder die Zusammensetzung $C_8H_8N_4$ besitzt, jedoch bedeutend höher schmilzt (172°) als die oben erwähnte isomere Verbindung. Das andere Zersetzungsprodukt enthält Sauerstoff, wurde aber noch nicht in reinem Zustande gefaßt. Da eine nähere Untersuchung der beiden Zersetzungsprodukte bisher nicht möglich war, so kann weder über ihre Struktur noch über die Struktur der Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmelzpunkt 156° etwas ausgesagt werden.

Über die Beziehungen der beiden Isomeren $C_{14}H_{12}N_6$ zueinander gibt die Beobachtung Aufschluß, daß die niedrig schmelzende Verbindung sehr leicht und schnell bei der Berührung mit Ammoniak oder Alkalien in das Triazen übergeht; eine rückläufige Umwandlung wurde nicht erzielt.

Eigenartig verläuft die Einwirkung von Brom auf die bromhaltigen Verbindungen $C_{14}H_{10}N_6Br_2$; die beiden Isomeren zeigen keine prinzipielle Verschiedenheit in dem Verhalten gegenüber Brom. In beiden Fällen findet neben der Bromanlagerung eine Substitution statt. Die in erster Stufe isolierbaren Substanzen gehen aus den Verbindungen $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ hervor durch Anlagerung zweier Atome Brom und eines Moleküls Bromwasserstoff nach der Gleichung:

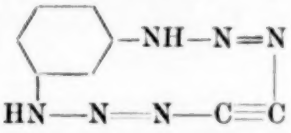
$$C_{14}H_{10}N_6Br_2 + Br_2 + HBr \longrightarrow C_{14}H_{11}N_6Br_5$$

Aus wasserfreien Lösungsmitteln krystallisieren die gelbgefärbten Bromierungsprodukte unverändert in der angegebenen Zusammensetzung. Wendet man jedoch zur Krystallisation z. B. 96 prozent. Alkohol an, so wird ein Molekül Bromwasserstoff wieder abgespalten und ein weiteres Bromatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt:

$$C_{14}H_{11}N_6Br_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HBr + C_{14}H_{10}N_6Br_3(OH)$$

Schließlich sei noch ein Versuch erwähnt, bei dem m-Phenylendiazid mit Acetylenmagnesiumdibromid umgesetzt wurde. Man erhält hier nach der Aufarbeitung neben ganz geringen Mengen eines krystallinischen rotviolett gefärbten Körpers eine gelbe Substanz, die sich nicht reinigen läßt. Die

analytischen Daten, sowie Farbe, amorphe Beschaffenheit, Unschmelzbarkeit, Verpuffen beim Erhitzen unter Hinterlassung einer reichlichen Menge Kohlenstoff stehen zwar in Einklang mit der zu erwartenden Verbindung VI, bei der es sich um

VI. 

einen Meta-Ringschluß[1]) und ein elfgliedriges heterocyclisches Ringsystem mit einer dreifachen Bindung[2]) handeln würde, doch bedarf es zur Sicherstellung noch weiterer Versuche.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

Bis-(äthyltriazeno-1,3)-benzol

Eine in Kältemischung gut gekühlte Lösung von Magnesiumbromäthyl (aus 13,3 g Bromäthyl) wird mit einer ebenfalls gekühlten ätherischen Lösung von 8 g m-Phenylendiazid in kleinen Portionen vermischt. Jeder Tropfen bewirkt unter heftiger Reaktion die Abscheidung einer schleimigen gelben Masse. Nach beendetem Eintragen des Azids wird das Gemisch in üblicher Weise (ammoniakalische Ammoniumchloridlösung von -20^0) zersetzt. Isolierung des Triazens durch Ausäthern; Trocknen mit Magnesiumsulfat. Reinigen durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Gelbe, schlecht ausgebildete Krystalle vom Schmp. 104°, die beim schnellen Erhitzen verpuffen; leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform; schwer löslich in Ligroin, Petroläther, Toluol. Ausbeute: 6,4 g. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 80° über P_2O_5.

0,0847 g gaben 0,1684 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.
0,0941 g „ 31,4 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N_6$:		Gefunden:
C	54,6	54,2 %
H	7,3	7,4 „
N	38,1	37,7 „

Trägt man die Substanz in kalten Eisessig ein, so zersetzt sie sich unter stürmischer Stickstoffentwicklung.

[1]) Vgl. J. v. Braun u. L. Neumann, Ber. **52**, 2018 (1919); J. v. Braun, L. Karpf u. W. v. Garn, Ber. **53**, 98 (1920); J. v. Braun u. O. Engel, Ber. **58**, 281 (1925); P. Pfeiffer, dies. Journ. [2] **109**, 41 (1925).

[2]) Vgl. Ruggli, Ann. Chem. **399**, 174 (1913); **392**, 92 (1912).

Bis-(phenyltriazeno-1,3)-benzol

Darstellung analog der Diäthylverbindung; Mengenverhältnisse:

7 g Azid, Magnesiumbrombenzol aus 20,8 g Brombenzol; Ausbeute: 9 g Triazen; Umkrystallisieren aus Alkohol; Schmelzpunkt 161°. Die gelbgefärbten Krystalle explodieren beim schnellen Erhitzen. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

0,0888 g gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_6$:		Gefunden:
C	68,4	67,6 %
H	5,1	5,7 „

Beim Lösen in kaltem Eisessig zersetzt sich die Substanz stürmisch.

Silberverbindung: Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Triazenlösung und 10 prozent. wäßriger Silbernitratlösung als braune pulverige Masse ab, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verpufft.

Harnstoff: Durch Kochen von 1 g Triazen mit 0,8 g Phenylisocyanat in Benzol erhält man die Substanz als grau gefärbtes Pulver vom Schmp. 230°.

Spaltung des Triazens mit Schwefelsäure: Die Bestimmung des Stickstoffs geschah durch Erhitzen der Substanz mit ausgekochter 20 proz. Schwefelsäure im Kohlendioxydstrom.

0,2178 g gaben 32,1 ccm N bei 23° und 748 mm.

Berechnet für 4 N: 17,6 %. Gefunden: 16,4 %

Bis-(phenyltriazeno)-acetylen

Das zur Darstellung dieser Verbindung benötigte Acetylenbismagnesiumbromid gewinnt man nach Jotsitsch[1]), indem man in eine Lösung von Magnesiumbromäthyl so lange trockenes Acetylen einleitet, bis die Äthanentwicklung aufgehört hat und die Grignardverbindung des Acetylens als schwere dunkle Schicht, die meist oberflächlich eine patinaartige Kruste hat, sich unter dem Äther angesammelt hat. Sehr erleichtert wird die Darstellung durch Verwendung von „Narcylen-Ingelheim“[2]),

[1]) G. J. Jotsitsch, Bl. [3] **30**, 210 (1903); D. Gauthier, A. ch. [8] **16**, 335 (1909); J. Salkind u. A. Rosenfeld, Ber. **57**, 1690 (1924).

[2]) Z. f. angew. Chem. **38**, 409 (1925). Die Firma C. H. Boehringer Sohn, Hamburg, stellte das Gas in freundlicher Weise zur Verfügung,

das nach Vorschaltung einer Trockenvorrichtung direkt in das Magnesiumbromäthyl eingeleitet werden kann. Weiterhin ist es zweckmäßig, zur Ausnutzung des Acetylens das Gas durch eine Reihe hintereinandergeschalteter Gefäße zu schicken; bei einer Serie von fünf Kolben, die Magnesiumbromäthyl aus je 36,3 g Bromäthyl enthalten, muß das Acetylen bis zur Beendigung der Reaktion etwa 48 Stunden einwirken. Vor der Umsetzung mit Aziden ist das Acetylenbismagnesiumbromid zweckmäßig vom unverbrauchten Magnesium und anderen Verunreinigungen durch Filtrieren durch ein Kupferdrahtnetz zu befreien; dies gelingt sehr leicht, da die Grignardverbindung infolge ihrer öligen Beschaffenheit und der stets über ihr befindlichen Ätherschicht vor Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Zum so bereiteten Acetylenmagnesiumdibromid (aus 36,3 g Bromäthyl) wird eine ätherische Lösung von 19,5 g Phenylazid gegeben. Schon nach wenigen Minuten wird die anfänglich gelb gefärbte ätherische Schicht rotbraun und nach einigen Stunden ist eine homogene ölige Masse entstanden. Zur Erzielung guter Ausbeuten muß man das Ganze etwa 10 Tage sich selbst überlassen und kann nach Ablauf dieser Zeit die abgeschiedene halbfeste, braunschwarze Masse aufarbeiten. Man übergießt sie abwechselnd mit Äther und eisgekühltem Aceton, bis alles gelöst ist, und zersetzt die jedesmal entstandene Lösung sofort durch ammoniakalische Ammoniumchloridlösung. Die Ätherschicht wird mit Magnesiumsulfat getrocknet; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine dickflüssige braune Schmiere, die nach dem Anreiben mit Toluol im Laufe von 3—4 Tagen Krystalle abscheidet. Man krystallisiert sie zweimal aus Toluol um und erhält so aus den oben angegebenen Mengen der Ausgangsstoffe 0,6—0,8 g des Gemisches der beiden Isomeren $C_{14}H_{12}N_6$. Das Triazen ist in Äther schwerer löslich als die isomere Verbindung und kann auf Grund dieser Eigenschaft vom Isomeren abgetrennt werden. Schmelzpunkt des reinen, mehrfach aus Toluol umkrystallisierten Triazens: 170°; beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Substanz; sie bildet elfenbeinfarbene, feine, zu Büscheln ver-

wofür ihr auch an dieser Stelle gedankt sei. Ebenfalls bin ich dem Draegerwerk, Lübeck, zu Dank verpflichtet für die Überlassung eines S-Automaten zur Entnahme des Gases.

einigte Nadeln; sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Toluol. Die chloroformische Lösung entfärbt augenblicklich Brom. Trocknung zur Analyse[1]) im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

4,112 mg gaben 9,680 mg CO_2 und 1,89 mg H_2O.
0,1121 g „ 31,7 ccm N bei 20° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6$:		Gefunden:
C	63,6	64,2 %
H	4,6	5,1 „
N	31,8	32,2 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,1949 g Subst., 7,76 g Aceton, Sdp.-Erhöhung 0,16°. Ber. 264, gef. 268.

Die bei der Reaktion sich bildenden schmierigen Nebenprodukte sind noch nicht eingehender untersucht worden.

Silberverbindung: Versetzt man eine alkoholische Lösung des Triazens mit 10 prozent. wäßriger Silbernitratlösung, so fällt die Silberverbindung sofort als citronengelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird.

0,1241 g gaben 0,0350 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6Ag$:		Gefunden:
Ag	22,5	21,2 %

Harnstoff: Man kocht 1,8 g Triazen mit 1,5 g Phenylisocyanat in 100 ccm Chloroform 4 Stunden lang, filtriert etwas abgeschiedenen Diphenylharnstoff ab und destilliert die Hauptmenge des Chloroforms auf dem Wasserbade, den Rest im Vakuumexsiccator ab. Aus dem braunroten schmierigen Rückstand krystallisiert der Harnstoff des Bis-(phenyltriazeno)-acetylens beim Anreiben mit Alkohol oder Essigester in gelben Krystallen, die mehrfach aus Toluol umkrystallisiert werden. Ausbeute: 0,5 g; Schmp. 197°. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

4,393 mg gaben 10,485 mg CO_2 und 2,01 mg H_2O.
2,645 mg „ 0,585 ccm N bei 23° und 731 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_7O$:		Gefunden:
C	65,8	65,7 %
H	4,5	5,1 „
N	25,6	24,5 „

[1]) Hier wie in den folgenden Fällen müssen zwei reduzierte Kupferspiralen vorgelegt werden; vgl. Dimroth, Ber. 36, 911 Anm. (1903).

Spaltung des Triazens mit Schwefelsäure:

0,5026 g gaben 47,2 ccm N bei 23° und 757 mm.
0,2344 g „ 23 ccm N bei 22° und 753 mm.
Berechnet für 2 N: 10,6 %. Gefunden: 10,6, 11,0 %

In der alkalisch gemachten Zersetzungsflüssigkeit läßt sich das bei der Spaltung entstandene Phenol als Tribromphenol nachweisen.

Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmp. 156°

Beim Bis-(phenyltriazeno)-acetylen wurde bereits vermerkt, daß die in der Überschrift genannte Substanz sich verhältnismäßig leicht in Äther löst und sich auf diese Weise vom Triazen trennen läßt. Dampft man die ätherische Lösung ein und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus Toluol um, so erhält man die Substanz als schwach gelb gefärbte, sternförmig vereinigte, lanzettartige Krystalle vom Schmp. 156°, die leicht löslich in Aceton, Äther, Eisessig, Alkohol, Essigester, Chloroform, schwer löslich in Benzol, Ligroin, Toluol und Petroläther sind. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Verbindung. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

0,0989 g gaben 0,2297 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.
0,0787 g „ 22,3 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_6$:		Gefunden:
C	63,6	63,4 %
H	4,6	4,9 „
N	31,8	31,9 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,2505 g Subst., 4,40 g Aceton, Sdp.-Erhöhung 0,36°. Ber. 264, gef. 270.

Spaltung der Substanz mit Schwefelsäure:

0,3381 g gaben 20,6 ccm N bei 18° und 760 mm.
0,1822 g „ 11,4 ccm N bei 18° „ 760 mm.
Berechnet für 1 N: 5,3, für 2 N: 10,6 %. Gefunden: N 7,0, 7,2 %.

Umlagerung der Substanz in Bis-(phenyltriazeno)-acetylen

Sie erfolgt mit größter Leichtigkeit unter den verschiedensten Bedingungen; löst man z. B. die Verbindung vom Schmelzpunkt 156° in Chloroform, überschichtet die Lösung mit wäßrigem konzentrierten Ammoniak oder 33 prozent. Natronlauge und schüttelt einige Male durch, so scheidet sich im Verlaufe mehrerer Stunden das Triazen in der Chloroformschicht ab

Schneller verläuft die Umwandlung, wenn die Ausgangssubstanz in wenig Alkohol gelöst und einige Minuten mit etwa 33 proz. Natronlauge erwärmt wird; beim Abkühlen fällt das Triazen quantitativ aus.

Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 107° (2-Phenyl-1,2-dihydro-1,2,3,4-tetrazin?)

Bis-(phenyltriazeno)-acetylen wird mit 20 prozent. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist. Durch Alkalischmachen und Ausäthern wird die neu entstandene Verbindung isoliert; man erhält sie in farblosen Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 107° schmelzen. Ausbeute: 50% des angewandten Triazens. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 80° über P_2O_5.

4,751 mg gaben 10,480 mg CO_2 und 2,20 mg H_2O.
3,032 mg „ 0,940 ccm N bei 20° und 731 mm.

Berechnet für $C_8H_8N_4$:		Gefunden:
C	60,1	60,2 %
H	5,0	5,2 „
N	34,9	34,7 „

Verbindung $C_8H_8N_4$ vom Schmp. 172°

Die Verbindung $C_{14}H_{12}N_6$ vom Schmp. 156° wird, wie es im vorigen Abschnitt für das isomere Triazen beschrieben ist, zersetzt und die entstandene Substanz in analoger Weise aus der Reaktionsflüssigkeit herausgearbeitet. Sie wird erst einige Male aus Toluol, dann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelb gefärbte Krystalle vom Schmp. 172°.

4,279 mg gaben 9,535 mg CO_2 und 1,96 mg H_2O.
3,511 mg „ 1,068 ccm N bei 19° und 725 mm.

Berechnet für $C_8H_8N_4$:		Gefunden:
C	60,1	60,9 %
H	5,0	5,4 „
N	34,9	33,9 „

Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylen

Man gibt eine ätherische Lösung von 33 g p-Bromphenylazid zu Acetylen-bis-magnesiumbromid (aus 36,3 g Bromäthyl). Die Reaktion verläuft bedeutend milder als beim Phenylazid. Nach mehreren Tagen wird das zähe Reaktionsprodukt in der gleichen Weise, wie beim Bis-(phenyltriazeno)-acetylen be-

schrieben, aufgearbeitet. Von der zersetzten Masse wird nur ein Teil vom Äther aufgenommen. Der ätherunlösliche Teil stellt das Triazen in rohem Zustande dar, läßt sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren und bildet dann glänzende, etwas bräunlich gefärbte Blättchen. Schmp. 215°; über den Schmelzpunkt erhitzt, explodiert die Verbindung. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

0,0934 g gaben 0,1380 g CO_2 und 0,0266 g H_2O.
0,0826 g „ 14,5 ccm N bei 20° und 767 mm.
0,1284 g „ 0,1142 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_6Br_2$:		Gefunden:
C	39,8	40,3 %
H	2,4	3,2 „
N	20,5	20,3 „
Br	37,3	37,8 „

Durch verdünnte Säuren wird die Substanz bei längerem Kochen nicht angegriffen. Übergießt man sie mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst sie sich beim schwachen Erwärmen mit rotvioletter Farbe auf. Beim Kochen dieser Lösung bleibt sie unzersetzt und läßt sich nach dem Abkühlen mit Wasser wieder ausfällen.

Silberverbindung: Die alkoholische Lösung des Triazens wird mit 10 prozent. wäßriger Silbernitratlösung versetzt; braunes Pulver vom Schmp. 153°.

Bromierung des Triazens: 2,8 g werden in 150 ccm Chloroform gelöst und hierzu 2 ccm Brom, in 15 ccm Chloroform, gegeben. Es fällt momentan das in gelben Blättchen krystallisierende Bromierungsprodukt $C_{14}H_{11}N_6Br_5$ aus. Wird dieses aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, so tritt Hydrolyse ein; die entstehende Substanz ist weiß gefärbt und schmilzt bei 204°. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

4,212 mg gaben 5,100 mg CO_2 und 1,14 mg H_2O.
2,581 mg „ 0,380 ccm N bei 22° und 731 mm.
4,097 mg „ 1,872 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6OBr_3$:		Gefunden:
C	32,4	33,0 %
H	2,1	3,0 „
N	16,4	16,4 „
Br	46,2	45,7 „

Molekulargew.-Best. nach Landsberger: 0,2781 g Subst., 5,01 g Äthylalkohol, Sdp.-Erhöhung 0,14°. Ber. 519, gef. 463.

Verbindung $C_{14}H_{10}N_6Br_2$ vom Schmp. 198°

Der bei der Darstellung des Bis-(4-bromphenyltriazeno)-acetylens erhaltene ätherlösliche Anteil enthält die in der Überschrift genannte Verbindung. Man dampft den Äther ab, wäscht den nach einiger Zeit erstarrenden Rückstand zunächst mit Alkohol und Essigester und krystallisiert ihn dann mehrfach aus Toluol um. Die Substanz stellt ein sandig krystallinisches Pulver von gelbbrauner Farbe vor; die Krystalle, die keinen deutlich ausgeprägten Habitus besitzen, schmelzen bei 198°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt explodieren sie. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

4,050 mg gaben 6,000 mg CO_2 und 1,11 mg H_2O.
0,1144 g „ 20,5 ccm N bei 19° und 760 mm.
0,1452 g „ 0,1276 g AgBr.
3,340 mg „ 1,260 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_6Br_2$:		Gefunden:	
C	39,8	40,4	— %
H	2,4	3,1	— „
N	20,5	20,8	— „
Br	37,3	37,4	37,7 „

Das Verhalten der Substanz gegenüber verdünnten Säuren und kochender konzentrierter Schwefelsäure entspricht vollkommen demjenigen des isomeren Triazens.

Bromierung der Verbindung: Man löst sie in Chloroform und versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Brom, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfällt und geringe Mengen Bromwasserstoff entweichen. Durch längeres Stehenlassen vervollständigt man die Krystallisation; zum Umkrystallisieren verwendet man Eisessig. Gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 176°. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

5,044 mg gaben 4,720 mg CO_2 und 0,89 mg H_2O.
3,060 mg „ 0,346 ccm N bei 22° und 731 mm.
3,924 mg „ 2,393 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6Br_5$:		Gefunden:
C	25,3	25,5 %
H	1,7	2,0 „
N	12,7	12,6 „
Br	60,3	60,6 „

Wird die Substanz kurze Zeit mit 96 prozent. Alkohol gekocht, so löst sie sich darin auf, und beim Abkühlen kry-

stallisiert die neue Verbindung $C_{14}H_{10}N_6Br_3(OH)$ als rein weißes Produkt vom Schmp. 186° aus. Trocknung zur Analyse im Vakuum bei 100° über P_2O_5.

4,353 mg gaben 5,370 mg CO_2 und 0,95 mg H_2O.
2,945 mg „ 0,427 ccm N bei 19° und 732 mm.
3,987 mg „ 1,820 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_6OBr_3$:		Gefunden:
C	32,4	33,6 %
H	2,1	2,4 „
N	16,4	16,3 „
Br	46,2	45,6 „

Einwirkung von m-Phenylendiazid auf Acetylen-bis-magnesiumbromid; Entstehung der Verbindung $C_8H_6N_6$

Eine konzentrierte ätherische Lösung von 20 g m-Phenylendiazid wird bei Zimmertemperatur zu Acetylenmagnesiumdibromid (aus 18 g Bromäthyl) gegeben. Nach zwei- bis dreitägigem Stehen hat sich das dicke zähe Reaktionsprodukt abgesetzt und wird in üblicher Weise zerlegt. Es entstehen analog den vorher beschriebenen Versuchen zwei Produkte, die sich durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden. Aus dem ätherunlöslichen (magnesiumhaltigen) Teil kann man mit Alkohol einen sehr schön krystallisierten, rotviolett gefärbten Körper in geringer Menge extrahieren, der, auf dem Spatel erhitzt, in eigenartiger Weise unter Zurücklassung eines wolleartigen Kohlenstoffrückstandes verpufft. Die ätherische Lösung des anderen (ätherlöslichen) Produktes scheidet nach dem Einengen in schlechter Ausbeute einen amorphen gelben Körper ab, der in Eisessig, Essigester und Chloroform löslich ist, sich aber weder durch Umkrystallisieren, noch durch Umfällen reinigen läßt. Er besitzt keinen Schmelzpunkt und verpufft beim Erhitzen in der gleichen Weise, wie die oben erwähnten rotvioletten Krystalle. Beim Übergießen mit Säuren und Erwärmen wird Stickstoff abgespalten. Die Substanz kam in rohem Zustande zur Analyse.

0,0796 g gaben 0,1579 g CO_2 und 0,0333 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_6N_6$:		Gefunden:
C	51,6	53,1 %
H	3,3	4,7 „

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Über die Aufspaltung des Dioxymethylenringes

Von

F. Mauthner

(Eingegangen am 9. Januar 1928)

Der Dioxymethylenring ist in den Pflanzenstoffen eine sehr verbreitete Atomgruppierung, deshalb ist jede Verbesserung der Methoden zur Aufspaltung von Interesse, um in bequemer Weise zu den Grundkörpern zu gelangen. Schon Ciamician und Silber[1]) wandten die Spaltung mit Säuren an, eine wenig glatt verlaufende Reaktion, da der bei der Spaltung entstehende Formaldehyd gerade auf polyhydroxylhaltige Verbindungen sehr leicht unter Bildung von Kondensationsprodukten einwirkt. Für analytische Zwecke wurde dieses Verfahren verbessert von Tollens[2]) und seinen Schülern, die den Kunstgriff anwandten, daß sie Phloroglucin dem Reaktionsgemisch zusetzten zur Abfangung des entstehenden Formaldehyds. In neuerer Zeit beschäftigten sich mit diesem Gegenstande Spaeth und Quietensky[3]); sie haben dies Verfahren für präparative Zwecke verwertet und verwendeten Resorcin zur Bindung des Formaldehyds. Von den sonstigen zur Aufspaltung vorgeschlagenen Verfahren erlangte die Spaltung mit Phosphorpentachlorid[4]) nur bei der Darstellung des Protocatechualdehyds aus Piperonal präparative Wichtigkeit. Die magnesiumorganischen Verbindungen wirken auch spaltend[5])

---

[1]) Ciamician u. Silber, Ber. **21**, 2132 (1888); **24**, 2984 (1891); **25**, 1470 (1892).

[2]) Ann. Chem. **299**, 316 (1898); Ber. **32**, 2841 (1899).

[3]) Ber. **60**. 1882 (1927).

[4]) Pauly, Ber. **40**, 3096 (1907); Barger, Soc. **93**, 563 (1908). Vgl. auch M. Oberlin, Arch. Pharm. **265**, 256.

[5]) Spaeth, Monatsh. für Chemie **35**, 327 (1914).

auf die Dioxymethylengruppe, wobei größtenteils einseitig substituierte Äther entstehen. Die sehr günstigen Resultate[1]), die ich vor kurzem mit den für die Entalkylierung von Äthern der aromatischen Oxyketone ermittelten Versuchsbedingungen erhalten habe, veranlaßten mich auch, die Spaltung der Dioxymethylengruppe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Es zeigte sich, daß diese Atomgruppierung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die in Chlorbenzol gelösten Äther in sehr glatter Weise gespalten wird. So entstand aus dem Acetopiperon unter den genannten Versuchsbedingungen das Acetobrenzcatechin. Piperonylsäure wird in Chlorbenzollösung durch Aluminiumchlorid glatt zu Protocatechusäure verseift. Außer diesen Versuchen habe ich eine neue Synthese der Brenzcatechin-o-carbonsäure ausgearbeitet; eine Verbindung, die bisher nach der Senhofer- und Brunnerschen Synthese durch Einwirkung von Ammoncarbonat auf Brenzcatechin dargestellt wurde. Die von der Technik in großer Reinheit gelieferte Guajacol-o-carbonsäure geht in chlorbenzolischer Lösung durch Aluminiumchlorid in Brenzcatechin-o-carbonsäure über.

Experimenteller Teil

Acetobrenzcatechin

Das zur Ausführung der folgenden Versuche nötige Acetopiperon[2]) wurde nach meinen früheren Angaben dargestellt.

3 g Acetopiperon wurden in 30 ccm wasserfreiem Chlorbenzol gelöst, mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde lang am Steigrohr im Sieden gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Das Chlorbenzol wurde aus dem Reaktionsgemisch durch $1^1/_2$ stündige Dampfdestillation übergetrieben. Die Lösung wurde noch warm filtriert und nach dem Erkalten mit Äther öfter ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand erstarrte bald und wurde zur weiteren Reinigung noch zweimal aus heißem

[1]) Dies. Journ. [2] **115**, 137, 274 (1927).
[2]) Dies. Journ. [2] **116**, 321 (1927).

Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Die Verbindung schmolz bei 116°, entsprechend früheren [1]) Literaturangaben.

20,070 mg gaben 46,485 mg CO_2 und 9,570 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_3$:		Gefunden:
C	63,20	63,12 %
H	5,20	5,24 „

Protocatechusäure

3 g Piperonylsäure wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst, mit 10 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde lang erhitzt. Nachher wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Ausbeute 1,8 g. Aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, schmilzt es bei 202—203° [2]) und erwies sich in allen Eigenschaften mit der Protocatechusäure identisch.

4,101 mg gaben 8,200 mg CO_2 und 1,456 mg H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_4$:		Gefunden:
C	54,54	54,52 %
H	3,89	3,94 „

o-Protocatechusäure

Angewandt wurden: 3 g Guajacol-o-carbonsäure, 50 ccm Chlorbenzol und 10 g Aluminiumchlorid. Das Reaktionsgemisch, eine Stunde lang erhitzt und nach der früher beschriebenen Weise aufgearbeitet, lieferte 1,3 g o-Protocatechusäure, die zur weiteren Reinigung aus heißem Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Schmp. 204°. [3])

3,911 mg gaben 7,810 mg CO_2 und 1,400 mg H_2O.

Berechnet für $C_7H_6O_4$:		Gefunden:
C	54,54	54,46 %
H	3,89	3,96 „

Die Verbindung zeigte die für o-Protocatechusäure charakteristische blaue Eisenchloridreaktion.

---

[1]) Ber. 27, 1989 (1894).

[2]) A. a. O.

[3]) Miller, Ann. Chem. 220, 116 (1882); A. Praxmarer, Monatsh. 27, 1199 (1906).

Mitteilung aus den Chemischen Instituten der Techn. Hochschule Karlsruhe u. der Universität Münster i. W.

Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Imidazole

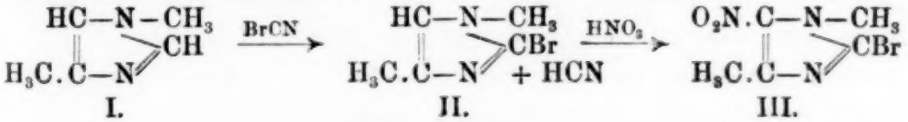
Von

W. Langenbeck

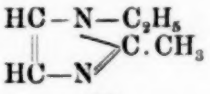
(Eingegangen am 23. Januar 1928)

Die im letzten Heft dieser Zeitschrift erschienene Mitteilung von H. Pauly und E. Arauner, „Über den Gegensatz zwischen Jod und Brom bei der Imidazolsubstitution“ [1]), veranlaßt mich, die folgende kleine Untersuchung zu veröffentlichen, die bereits Ende 1924 abgeschlossen wurde. Sie ist vielleicht geeignet, die Untersuchungen von Pauly zu ergänzen, da sie die bisher unbekannten methylierten 2-Bromimidazole zugänglich macht.

Bei dem Versuch, ob sich vielleicht mit Bromcyan aus 1-Methyl-imidazolen die Methylgruppe abspalten ließe, zeigte sich, daß die Methylgruppe unversehrt bleibt, und nur ein Wasserstoffatom des Kerns durch Brom ersetzt wird. Dabei entsteht Cyanwasserstoff, der quantitativ bestimmt wurde.



I. II. III.



IV.

Aus 1,4-Dimethyl-imidazol (I) und Bromcyan wurde ein Brom-1,4-dimethyl-imidazol (II) erhalten, das durch Nitrierung in das schon bekannte [2]) 2-Brom-1,4-dimethyl-5-nitro-imidazol (III) überging. Das Brom war also hier sicher in die

[1]) Dies. Journ. [2] **118**, 33 (1928).

[2]) F. L. Pyman u. Timmis, Soc. **123**, 494 (1923).

2-Stellung getreten. In Übereinstimmung hiermit ließ sich bei der Einwirkung von Bromcyan auf 1-Äthyl-2-methyl-imidazol (IV) kein krystallisiertes Bromprodukt erhalten. Dagegen ließ sich aus Pilocarpin und Iso-pilocarpin, deren 2-Stellungen frei sind, leicht das 2-Brom-pilocarpin und 2-Brom-iso-pilocarpin darstellen.

Beschreibung der Versuche

2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol (I)

1 g 1,4-Dimethyl-imidazol wurde mit 20 ccm einer 10 proz. ätherischen Bromcyanlösung versetzt und nach dem Umschütteln $^1/_2$ Stunde stehen gelassen. Es bildete sich sofort unter Erwärmen ein öliger Niederschlag, der allmählich braun wurde. Der Äther samt dem überschüssigen Bromcyan wurde dann abdestilliert und der Kolben noch 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand wurde mit wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach dem Erkalten fielen 0,4 g rohes Brom-dimethyl-imidazol-chlorhydrat aus.

2 g von diesem wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und mit Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 3 mm Druck ging fast konstant bei 89—90° ein farbloses Öl über, das sofort zu prächtigen Krystallen erstarrte. Das freie 2-Brom-1,4-dimethyl-imidazol ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Aus siedendem Petroläther wurde es in großen Prismen vom Schmp. 51—52° erhalten. Es besitzt einen anhaftenden, eigentümlich basischen Geruch.

3,230 mg gaben 0,456 ccm N_2 bei 18° und 750 mm.
3,867 mg „ 4,125 mg AgBr.

Berechnet für $C_5H_7N_2Br$:		Gefunden:
N	16,01	16,34 %
Br	45,67	45,40 „

Chlorhydrat: Flache Prismen aus angesäuertem Alkohol-Äther. Schmp. 240° unter Zersetzung.

2,940 mg gaben 0,336 ccm N_2 bei 17° und 757 mm.

Berechnet für $C_5H_8N_2ClBr$:		Gefunden:
N	13,25	13,40 %

Die freie Base wurde in der üblichen Weise nitriert. Das Nitrierungsprodukt erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem nach Pyman und Timmis dargestellten 2-Brom-1,4-dimethyl-5-nitro-imidazol (III).

Zum Nachweis des Cyanwasserstoffs, der bei der Reaktion auftritt, wurden 0,5 g 1,4-Dimethyl-imidazol in einer Druckflasche von 100 ccm Inhalt mit 10 ccm einer 10 prozent. ätherischen Bromcyanlösung versetzt und die Mischung 15 Minuten in ein Wasserbad von 60—70° gebracht. Nach dem Erkalten wurde der Flascheninhalt mit 30 ccm 2/n-Natronlauge durchgeschüttelt und nach Liebig titriert. Verbraucht wurden 18,5 ccm n/10-Silbernitratlösung. Ein Blindversuch mit 10 ccm derselben Bromcyanlösung allein gab 1,5 ccm. Daraus berechnet sich, daß etwa 70% der Theorie an Blausäure entstanden waren. Die Ausbeute an Bromierungsprodukt beträgt dagegen durchschnittlich nur 20—30%, offenbar, weil es zum Teil weiter verändert wird.

2-Brom-pilocarpin

1 g Pilocarpin wurde mit 7 ccm 10 proz. Bromcyanlösung geschüttelt, nach $^1/_2$ Stunde der Äther bei 60° abgedampft und der Kolben zum Schluß noch 5 Minuten im Wasserbade gelassen. Der Rückstand wurde mit Sodalösung und Chloroform durchgeschüttelt, der Chloroformauszug im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim vorsichtigen Eindunsten schied sich das Brom-pilocarpin-chlorhydrat ab. Durch Verreiben mit Alkohol wurde die Fällung beendet. Ausbeute 0,3 g. Aus alkoholischer Salzsäure derbe Prismen vom Schmp. 240°.

3,630 mg gaben 0,278 ccm N_2 bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2ClBr$:		Gefunden:
N	8,66	8,72%

Das Chlorhydrat zeigt in wäßriger Lösung Rechtsdrehung: $[\alpha]^{18}_{763} = +81{,}9°$. Die freie Base ist ein in Wasser schwer lösliches Öl.

2-Brom-iso-pilocarpin-chlorhydrat

wurde auf die gleiche Weise bereitet. Kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus Alkohol–Äther. Schmp. 201°.

1,675 mg gaben 0,127 ccm N_2 bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2ClBr$:		Gefunden:
N	8,66	8,67 %

Die folgende, im Wortlaut wiedergegebene pharmakologische Untersuchung des 2-Brom-pilocarpins verdanke ich dem Entgegenkommen der Firma E. Merck-Darmstadt.

„1. Allgemeinwirkung (Frosch):

Brom-pilocarpin wirkt bei der halben Dosis als Pilocarpin toxisch und tödlich.

2. Wirkung auf das Herz (beim Frosch):

Brom-pilocarpin verlangsamt den Herzschlag nicht so stark wie Pilocarpin. Es verursacht keinen diastolischen Stillstand. Atropin ist nur ein unvollkommener Antagonist.

3. Wirkung auf die Drüsensekretion (Kaninchen):

Pilocarpin hydrochl. bewirkt schon in Dosen von weniger als 1 mg starke Sekretion der Speicheldrüsen, Brom-pilocarpin hydrochl. ist nach mehr als 100 mg intravenös noch ohne Wirkung auf die Drüsen.

4. Wirkung auf den Darm (Kaninchen):

Pilocarpin hydrochl. erzeugt schon bei wenigen Milligramm heftigste Darmperistaltik und Durchfall, Brom-pilocarpin ist noch bei einer Dosis von mehreren 100 mg ohne Darmwirkung.

5. Wirkung auf den Blutdruck und die Herzaktion (Kaninchen):

Im Gegensatz zum Pilocarpin hydrochl. keine Vergrößerung und Verlangsamung der Herzaktion. Bei kleinen Dosen leichte Blutdrucksenkung, bei größeren Dosen (mehr als 5 mg) paradoxe Blutdrucksteigerung. Atropin wirkt nicht antagonistisch. Mehr als 150 mg reversible Atemlähmung, mehr als 200 mg irreversible Herz- und Atemlähmung (Pilocarpin ist bei diesen Dosen noch nicht tödlich).

6. Wirkung auf die Pupille (Katze):

Brom-pilocarpin wirkt im Gegensatz zu Pilocarpin leicht reizend, geringe Miosis, ähnlich wie bei Pilocarpin."

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Aachen

Über die Oxydationsprodukte von Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe mit Chromsäure

Von

J. Bredt und **P. Pinten**

IV. Mitteilung[1])

(Eingegangen am 20. Februar 1928)

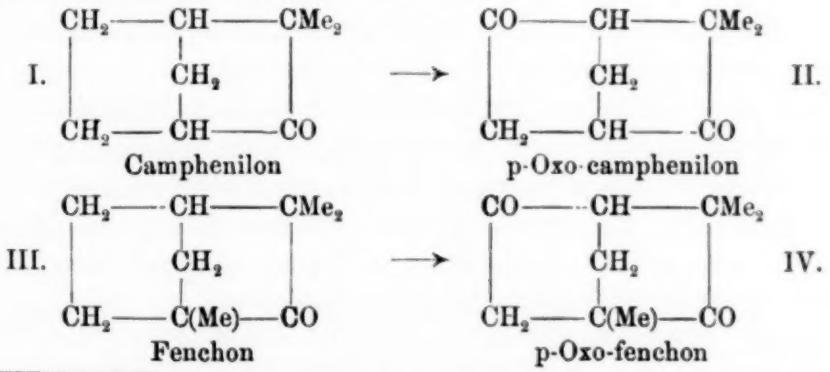
I.

Darstellung von p-Oxo-camphenilon, p-Oxo-fenchon, p-Oxo-campher, (*d* + *l*) p-Oxo-bornylacetat und p-Oxo-bornylchlorid

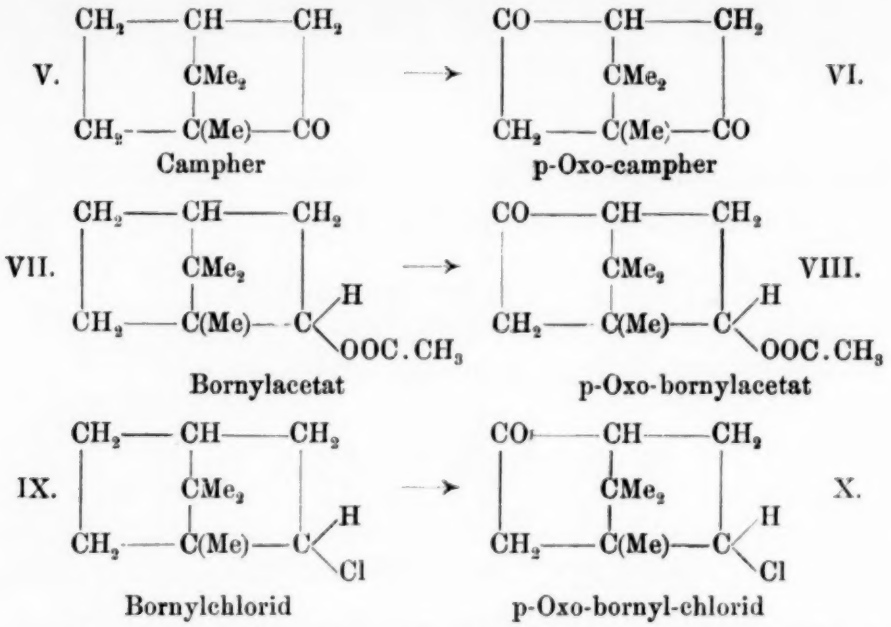
II.

Einwirkung von Brom auf jene Ketone und Zersetzung der Bromierungsprodukte durch Alkali

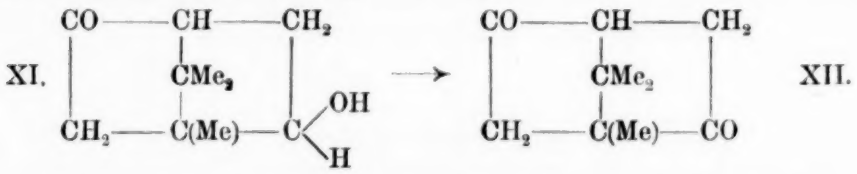
Folgende Verbindungen der Camphan-, Fenchan- und Camphenilanreihe sind von uns bisher mit Chromsäure in Eisessiglösung oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure zu p-Oxoderivaten oxydiert worden:



[1]) Frühere Mitteilungen: Dies. Journ. [2] **101**, 273 (1921); **106**, 337 (1923); **115**, 45 (1926).



Durch Verseifen des p-Oxo-bornylacetats (VIII) läßt sich das p-Oxo-borneol (XI) gewinnen:



Vom p-Oxo-borneol gelangt man durch Oxydation mit Chromsäure zum p-Oxo-campher (VI); wegen der besseren Ausbeute ist diese indirekte Darstellung vorteilhafter als die direkte Oxydation des Camphers (Formeln V und VI).

Bei der direkten Oxydation werden zwei Wasserstoffe durch ein Atom Sauerstoff ersetzt und zwar in Parastellung zu den ursprünglich vorhandenen Substituenten.

Während die Ausgangsprodukte einen charakteristischen Geruch besitzen, sind die Oxydationsprodukte geruchlos; sie lassen sich aus Ligroin und aus Wasser umkrystallisieren und weisen gegenüber den ursprünglichen Sauerstoff-ärmeren Verbindungen eine erhöhte Löslichkeit in Wasser auf; mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig, jedoch schwieriger als die Ausgangsmaterialien.

Die Ausbeute hat sich allgemein als sehr schwankend gezeigt, was wohl zum Teil durch die Art der Aufarbeitung bedingt

sein mag; sie ist selbstverständlich auch von der Beständigkeit der oxydierten Verbindung gegen Chromsäure abhängig. So wurden aus dem aktiven Bornylacetat 40—60% Ausbeute an Oxoverbindung erhalten, während diese beim inaktiven Material höchstens 25% erreichte. Campher wurde mit einer Ausbeute von 5—6% an Oxo-campher, Fenchon in einer solchen von 10% an Oxo-fenchon oxydiert. Beim Oxo-camphenilon betrug die Ausbeute ebenfalls etwa 10%. Oxo-bornylchlorid wurde mit einer Ausbeute von 20—30% erhalten. In allen Fällen wurde der größte Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen, der Rest wurde zu niederen Fettsäuren, bzw. Kohlensäure und Wasser abgebaut.[1]) Ob man die Chromsäure fest oder gelöst zugab, hatte keine wesentliche Änderung der Ausbeute zur Folge.

Im Laufe der Untersuchung machten wir die Beobachtung, daß Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel zugesetzt, die Heftigkeit der Oxydation steigert. Ist sonst ein Erwärmen angezeigt, so muß in diesem Falle stark gekühlt werden. Die Anhydridmenge darf nicht mehr als ein Viertel von der des Eisessigs betragen, da sich andernfalls ein starker, graugrüner Niederschlag abscheidet, anscheinend einer Chromdoppelverbindung. Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure hatten dieselbe Wirkung, wie die mit Essigsäureanhydrid.

Nunmehr lag die Verwendbarkeit von Bichromaten mit Schwefelsäure zur Oxydation nahe. Die hiermit beim Bornylchlorid angestellten Versuche ergaben denn auch eine annähernd gleich gute Ausbeute, wie die mit freier Chromsäure.[2])

Soweit vergleichende Versuche gezeigt haben, sind in den meisten Fällen die Schmelzpunkte der aktiven und der racemischen Oxydationsprodukte gleich. Nur beim p-Oxo-camphenilon zeigte sich ein Unterschied. Beim Arbeiten mit dieser Verbindung wurde die Beobachtung gemacht, daß die aktive Komponente schwerer löslich ist als die Racemverbindung, und

[1]) Um die Beständigkeit der Oxydationsprodukte zu erproben, führten wir eine weitere Chromsäureoxydation mit diesen aus; p-Oxo-campher und p-Oxo-bornylchlorid wurden hierbei stark angegriffen und der angegriffene Teil vollkommen verbrannt.

[2]) Dies. Journ. **115**, 45 (1926).

daß sich die Produkte durch fraktionierte Krystallisation, wenn auch unvollkommen, trennen lassen.

Aus schwach aktivem p-Oxo-camphenilon ließ sich so ein stark drehendes Produkt gewinnen, daß sich andererseits durch erhöhte Krystallisationsfähigkeit und stärkeren Glanz auszeichnete.

Um die Vermutung, es handle sich hierbei um Stellungsisomerie, zu widerlegen, wurde stark aktives Camphenilon oxydiert.

Es entstand hierbei ein Diketon mit derselben optischen Drehung und denselben physikalischen Eigenschaften, wie solche das vorerwähnte, durch Krystallisation isolierte, stark aktive Produkt zeigte. Vollkommen einheitlich war das Oxydationsprodukt von inaktivem Camphenilon; es schmolz 17° tiefer als das aktive.

Es liegt hier offenbar ein stark ausgeprägter Unterschied zwischen aktiver und racemischer Verbindung vor. Die beschriebenen Oxo-camphenilone folgen der Waldenschen Regel: daß von aktiven und racemischen Formen einer Verbindung die höher schmelzende die schwerer lösliche ist.[1])

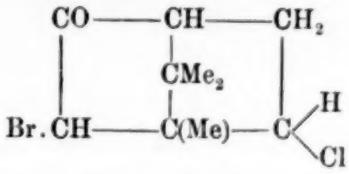
Die durch Oxydation neu eingetretene Ketongruppe ist in allen Fällen durch die Darstellung von Semicarbazonen, Oximen oder Phenylhydrazonen nachgewiesen worden; sie befähigt ferner das Molekül zur Bildung eines Bromids. Die Bromierung erfolgt in Chloroformlösung meist schon in der Kälte, während sie beim Fenchon nur schwierig[2]) und beim Camphenilon selbst unter Anwendung sehr energischer Mittel nicht vor sich geht.[3])

Die entstandenen Dioxobromide sind Körper mit ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen, lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren und bilden gerne übersättigte Lösungen. Mit Alkalien behandelt spalten alle diese Dioxobromide Bromwasserstoff ab und gehen unter Ringspaltung in ungesättigte Säuren über. Diese Aufspaltung tritt je nach der Festigkeit des Ringes leichter oder schwieriger ein.

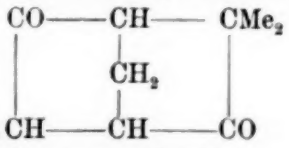
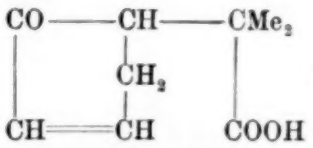
---

[1]) Ber. **29**, 1702 (1896).
[2]) Czerny, Ber. **33**, 2287 (1900).
[3]) Ann. Chem. **437**, 4 (1924).

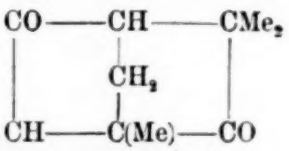
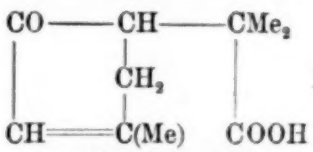
Aus Brom-oxo-bornylchlorid:

XIII. 

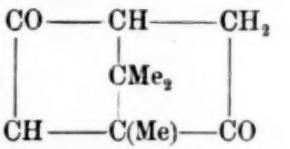
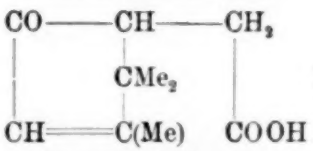
läßt sich selbst mit energischen Mitteln kein Bromwasserstoff abspalten, da sich mangels Sauerstoffs in der Metastellung zum Brom eine ungesättigte Säure nicht bilden kann. Die Bromide von Oxo-campher, Oxo-fenchon und Oxo-camphenilon hingegen, die eine zweite Ketongruppe aufweisen, gehen unter Wasseraufnahme und Bromwasserstoffabspaltung ohne weiteres in ungesättigte monocyclische Säuren über:

XIV.  →  XV.

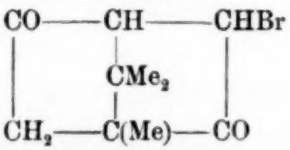
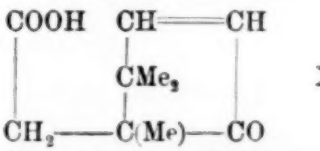
Oxo-brom-camphenilon — Oxo-campheniloläensäure

XVI.  →  XVII.

Oxo-brom-fenchon — Oxo-fencholensäure

XVIII.  →  XIX.

Oxo-brom-campher — Oxo-campholensäure

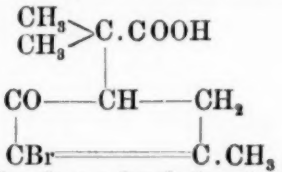
XX.  →  XXI.

Oxo epi-brom-campher — Oxo-epi-campholensäure

Aus p-Oxo-campher entstehen, wie unsere Versuche gezeigt haben, zwei Monobromide nebeneinander, welche sich durch ihre Löslichkeit voneinander unterscheiden. Wir vermochten bisher nur das schwerer lösliche Bromid vom Schmelzpunkte 145° in reinem Zustande herauszuarbeiten, können aber noch nicht angeben, welche von den beiden möglichen, in der Tabelle angegebenen Konstitutionsformeln (XVIII oder

XX) ihm zukommt. Eine entsprechende Oxo-campholensäure (XIX oder XXI) entsteht daraus durch Behandeln mit Alkalilauge in der Kälte. Aus Benzol oder Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 124,5°. Ihr Semicarbazon hat den Schmp. 216—218°. Die Oxo-fencholensäure (XVII) bildet sich in analoger Weise durch Behandeln des Oxo-brom-fenchons mit 10 prozent. kalter Kalilauge in fast quantitativer Ausbeute. Der ungesättigte Charakter offenbart sich neben der Permanganatentfärbung in der Bromaddition. Nach Zugabe von einem Mol. Brom tritt Entfärbung ein, es spaltet sich jedoch sofort wieder Bromwasserstoff ab; dabei entsteht ein ungesättigtes Bromid, welches bei der Analyse die Zusammensetzung: $C_{10}H_{13}O_3Br$ ergab, in der Übereinstimmung mit der Formel:

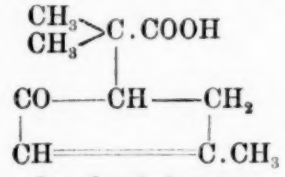
XXII.



Oxo-brom-fencholensäure

Abbauversuche mit Kaliumpermanganat führten bei der Oxo-fencholensäure zu folgendem Ergebnis: Neben geringen

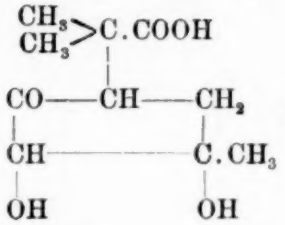
XXIII.



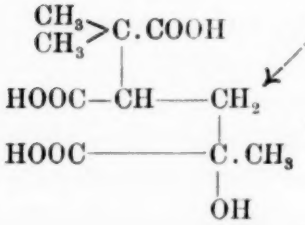
Oxo-fencholensäure

$\xrightarrow{KMnO_4}$

XXIV.

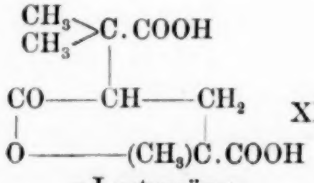


XXV.



$\xrightarrow{-H_2O}$

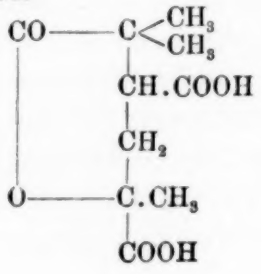
XXVI.



γ-Lactonsäure

oder

XXVII.



δ-Lactonsäure

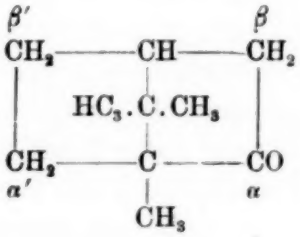
Mengen Dimethylmalonsäure entstand in Hauptmenge eine Trimethyl-oxy-tricarbonsäure (XXV), die in der Form einer entsprechenden Lactonsäure: $C_{10}H_{14}O_6$ vom Schmp. 175—176° gefaßt und untersucht werden konnte (XXVI oder XXVII).

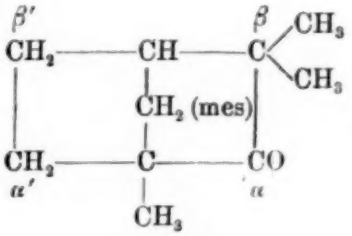
In ihrer Beständigkeit gegen heiße konzentrierte Salpetersäure erinnert diese Lactonsäure an die ähnlich konstituierte Camphoransäure.

Die Stellungen der neu eingetretenen Ketongruppen in den vorstehend beschriebenen Dioxoverbindungen

Für die bei der Chromsäureoxydation neu gebildeten CO-Gruppen kommen sowohl in der Campher- wie in der Fenchonreihe (XXVIII und XXIX) drei Stellungsmöglichkeiten in Betracht:

XXVIII.





XXIX.

a) für Campher:	b) für Fenchon:
erstes CO in α-Stellung	erstes CO in α-Stellung
zweites CO in β-Stellung	zweites CO in β′-Stellung
„ CO in β′-Stellung	„ CO in α′-Stellung
„ CO in α′-Stellung	„ CO in meso-Stellung

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse für die Camphergruppe. Die β-Stellung ist ausgeschlossen, da diese Verbindung das schon lange bekannte Campherchinon darstellt. Daß der neu eingetretene CO-Rest nicht in α′-Stellung steht, haben schon Bredt und Goeb[1]) durch die optische Untersuchung bewiesen. Ein solches Diketon müßte infolge seines symmetrischen Aufbaues inaktiv sein. Es wurde jedoch eine Drehung von $[\alpha_D] = +103{,}42°$ gefunden. Es bleibt somit nur die β′-Stellung übrig. Der Beweis für die Stellung der Ketongruppe im Ketobornylacetat ergibt sich aus der für das Diketocamphan ermittelten, da ersteres sich in letzteres überführen läßt.

---

[1]) A. a. O.

Beim Fenchon und seinem niederen Homologen, dem Camphenilon, kommen für die zweite, neu gebildete Ketongruppe die Stellungen β', α' und meso in Frage. Schon auf Grund der nahen Beziehungen zum Campher ist auch hier die β'-Stellung die wahrscheinliche. Diese Annahme findet ihre weitere Stütze in der leichten Bromierungsmöglichkeit. Die den früheren Beispielen analoge Abspaltung von Bromwasserstoff aus den dabei entstandenen Bromiden beim Behandeln mit Alkali, unter Bildung von ungesättigten Säuren, läßt sich ungezwungen nur durch die Annahme erklären, daß auch im Oxo-fenchon und Oxo-camphenilon die beiden Ketongruppen sich zueinander in Parastellung befinden.

Für das Oxo-bornylchlorid haben wir gezeigt[1]), daß daraus bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Epi-borneol und bei der weiteren Oxydation mit Chromsäure Epi-campher gebildet wird. Daß im Oxo-bornylchlorid das Chlor zum Oxorest in Parastellung steht, wurde einstweilen aus der Analogie mit den anderen, vorher besprochenen Oxydationsprodukten geschlossen. Der experimentelle Beweis dafür steht noch aus. Wir sind damit beschäftigt, das Bornylbromid mit Chromsäure zu oxydieren; dabei muß sich zeigen, ob der bereits früher von uns dargestellte ortho-Brom-epi-campher, Schmp. 134,5°, entsteht, oder ein isomeres Epi-campher-bromid, für welches dann nur die Parastellung von Brom zum Oxorest übrig bleibt.[2])

Es ist schon lange bekannt, daß der sogenannte „β-Bromcampher" bei der Behandlung mit Alkali die ungesättigte Campholensäure und ebenso das Brom-fenchon die Fencholensäure bilden. H. Czerny[3]) erblickte darin einen Beweis für die Thiemannsche und gegen die Bredtsche Campherformel, indem er annahm, daß im β-Brom-campher und im Bromfenchon die Stellungen von Brom zur Ketongruppe benachbart seien. Er sagt: „Es scheint das Gesetz zu herrschen, daß diejenigen cyclischen Ketone der Camphergruppe, welche ein der Carbonylgruppe benachbartes tertiäres Bromatom besitzen, durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. Natrium-

[1]) Dies. Journ. [2] **115**, 52 (1926).

[2]) Wir behalten uns ausdrücklich vor, diesen Beweis zu führen.

[3]) Ber. **33**, 2287 (1900); vgl. dagegen Bredt, Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte 1897, zweiter Teil, erste Hälfte, S. 249.

alkoholat den Ring öffnen unter Bildung von ungesättigten Säuren, und zwar tritt diese Ringöffnung zwischen der Carbonylgruppe und dem das Halogen tragenden Kohlenstoff ein."

Heute wissen wir auf Grund der Untersuchungen von Forster[1]), Armstrong[2]), Wedekind[3]) und Lipp[4]) mit Bestimmtheit, daß im β-Brom-campher das Brom zum Ketonrest nicht in benachbarter, sondern in 1:3-Stellung steht; den gleichen Beweis haben Semmler und Bartelt[5]) für das Czernysche Brom-fenchon geführt.

Stellt man diese älteren Beispiele mit den in dieser Abhandlung neu hinzugekommenen zusammen, so erkennt man, daß allgemein nicht die benachbarte 1:2-, sondern die 1:3-Stellung von Brom zum Carbonyl für die Aufspaltung zur ungesättigten Säure maßgebend ist.

Experimenteller Teil

(Mitbearbeitet von **H. Germar, Th. Lieser** und **H. de Greiff**)

A. Über das p-Oxo-camphenilon und seine Bromierung

I. Darstellung von p-Oxo-camphenilon durch Oxydation von Camphenilon mit Chromsäure (Formel I und II)

Zu einer Lösung von Camphenilon in Eisessig wurde unter andauerndem Rühren des Gemisches eine in Eisessig gelöste Chromsäuremenge von 50 % Überschuß tropfenweise hinzugegeben. Nach 4—5 Wochen trat der grüne Farbenton auf; damit konnte die Oxydation als beendet angesehen werden. Der größte Teil des Eisessigs wurde im Vakuum abdestilliert, der zähe Rückstand mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand in einem Säbelkolben unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Nachdem bei weiteren Versuchen festgestellt worden war, daß die Ausbeute keine Einbuße erlitt, wenn man die

---

[1]) Chem. Soc. **81**, 267 (1901).
[2]) Chem. Soc. **81**, 1469 (1901).
[3]) Ber. **56**, 633 (1923).
[4]) Ann. Chem. **436**, 274 (1924).
[5]) Ber. **40**, 434 (1907).

Chromsäure in fester Form zugab und man auf diese Weise die große Menge Eisessig, welche zum Lösen der Chromsäure erforderlich ist, sparen konnte, wurde fortan diese Methode angewendet. Der Chromsäurezusatz erfolgte jeweils in den ersten 2—3 Wochen in kleinen Anteilen. Während der Dauer der Oxydation wurde ein Rührwerk in Gang gehalten. Nach Beendigung der Oxydation ist das Gemisch dickflüssig und kann nach dem Verdünnen mit Wasser neutralisiert werden, ohne vorher die Essigsäure abzudestillieren, da dies bei der Flüchtigkeit des Camphenilons und des Oxo-camphenilons leicht zu Verlusten führt, falls man die abdestillierte Essigsäure nicht zu einer neuen Oxydation verwendet.

Die Rohausbeute an Oxo-camphenilon betrug bei unseren Versuchen im Durchschnitt 10%, wie aus nachstehender Versuchstabelle zu entnehmen ist. An unverändertem Ausgangsmaterial wurden meistens 50% zurückgewonnen. Das beste Mittel zum Umkrystallisieren und zur Reinigung des Oxo-camphenilons ist Ligroin, da das anhaftende Camphenilon sich hierin äußerst leicht löst. Umkrystallisieren aus Wasser führt nur bei einem schon ziemlich reinen Produkt zum Ziel. Aus Wasser wie aus Ligroin erhält man rechteckige, dünne, glänzende Blättchen; große, wohlausgebildete Krystalle lassen sich bei sehr langsamem Krystallisieren aus verdünnter Ligroinlösung gewinnen.

Die Eigenschaften des p-Oxo-camphenilons gleichen denen analoger Oxydationsprodukte, wie p-Oxo-fenchon und p-Oxocampher. Im Gegensatz zum Camphenilon ist es völlig geruchlos, auf die Nasenschleimhäute wirkt es heftig niesenerregend ein. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, jedoch weniger leicht, als das Camphenilon. Eine Untersuchung auf etwa bei der Oxydation entstandene Säuren liefert hiervon nur spärliche Mengen, sie gaben sich durch ihren Geruch als niedere Fettsäuren zu erkennen.

a) Oxydation von inaktivem Camphenilon

Zur Gewinnung von inaktivem Material wurde ausgehend vom Isoborneol der Rheinischen Campherfabrik durch $^1/_2$- bis $^3/_4$ stündiges Kochen mit 23 prozent. Schwefelsäure Wasser abgespalten und zunächst inaktives Camphen dargestellt, das über

Nitro-camphen[1]) in der üblichen Weise in Camphenilon übergeführt wurde. Die optische Untersuchung ließ dieses Camphenilon, ebenso wie sein Oxydationsprodukt, das Oxo-camphenilon, als vollkommen inaktiv erkennen. Über Versuchsbedingungen der Oxydation, Ausbeute an Oxo-camphenilon und Rückgewinnung von Ausgangsmaterial vgl. die nachstehende Tabelle. Der Siedepunkt des inaktiven Oxo-camphenilons lag bei $118^0{}_{13}$; vorher ging unverändertes Camphenilon bei $71^0{}_{13}$ über. Aus Pentan krystallisierte $(d+l)$-Oxo-camphenilon bei Eiskühlung in Form kleiner dünner Blättchen vom Schmelzpunkt 56°. Nach weiterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt der gleiche. Die Löslichkeit des inaktiven Oxo-camphenilons in Ligroin und Wasser ist bedeutend stärker als bei der aktiven Komponente.

0,1592 g, 0,2018 g gaben 0,4131 g, 0,5270 g CO_2 und 0,1128 g, 0,1440 g H_2O.

Gef. für $C_9H_{12}O_2$: C = 71,05 (−0,25, +0,19) %
H = 7,90 (+0,19, +0,08) „

b) Oxydation von stark aktivem Camphenilon

Stark drehendes Pinen wurde durch fraktionierte Destillation von französischem Terpentinöl gewonnen. Die Drehung betrug $[\alpha]_D^{22^0} = -36{,}52^0$. Das hieraus gewonnene Pinenhydrochlorid wurde durch HCl-Abspaltung mit Natriumphenolat in Camphen umgewandelt, dessen Nitroprodukt (Schmp. 35°) die hohe Drehung von $[\alpha]_D^{18} = -188{,}1^0$ aufwies (0,2738 g in 20 ccm C_2H_5OH). Das hieraus dargestellte Camphenilon drehte demgemäß ebenfalls sehr stark: $[\alpha]_D^{18} = -58{,}65^0$ (2,3964 g in 15 ccm Eisessig).

Die durch Oxydation mit Chromsäure erhaltenen Mengen an stark aktivem Oxo-camphenilon zeigte beim Umkrystallisieren aus Pentan ein durchaus einheitliches Verhalten, unterschied sich jedoch von dem inaktiven Produkt wesentlich durch seine schwerere Löslichkeit, sowie bessere Krystallisationsfähigkeit und das Aussehen der Krystalle. Es krystallisiert in großen, dünnen, glänzenden Tafeln. Der Schmp. liegt bei 74°, also 18° höher als beim inaktiven Material. Optische Drehung $[\alpha]_D^{22^0} = -90{,}03^0$ (0,70 g in 10 ccm Methylalkohol).

[1]) Ber. **32**, 1498 (1899).

c) Oxydation von schwach aktivem Camphenilon

Zur Gewinnung des Oxo-camphenilons diente anfänglich ein aus schwach aktivem Camphen der Rheinischen Campherfabrik über Nitro-camphen hergestelltes Camphenilon $[\alpha]_D^{17^0} = -13{,}61^0$ in Eisessig.

Nach der Oxydation mit Chromsäure in der vorstehend unter A. angegebenen Weise ging bei $71^0{}_{12{,}5}$ unverändertes Camphenilon über. Das hinterbliebene Oxydationsprodukt destillierte bei $112^0{}_{11}$; dieses erstarrte in der Vorlage zu einer schneeweißen Masse, deren Schmp. bei 41—43° lag.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin lassen sich Produkte von sehr verschiedenen Schmelzpunkten isolieren. Der am schwersten lösliche Bestandteil vom höchsten Schmelzpunkt 73° ist ein Produkt von hervorragender Krystallisationsfähigkeit und offenbar identisch mit dem aus stark aktivem Camphenilon gewonnenen Oxo-camphenilon vom Schmp. 74°, zumal auch die Drehung in absolutem Methylalkohol: $[\alpha]_D^{17^0} = -95{,}86^0$ bei gleicher Konzentration annähernd die gleiche ist, wie bei letzterem. Der am leichtesten lösliche Teil zeigte denselben Schmelzpunkt von 56°, wie das aus inaktivem Camphenilon gewonnene Produkt und eine schwache Drehung.

Eine mittlere Krystallisation vom Schmp. 64° zeigte die Drehung: $[\alpha]_D^{17^0} = -75{,}51^0$ in absolutem Methylalkohol.

Hier zeigte sich also, daß die aktive Komponente schwerer löslich ist als die Racemverbindung und daß sich das Gemisch derselben durch fraktionierte Krystallisation, wenn auch unvollkommen zerlegen läßt (vgl. hierzu die Einleitung). In nachfolgender Tabelle sind die Versuchsergebnisse der Darstellung von Oxo-camphenilon zusammengestellt.

Mono-semicarbazon des p-Oxo-camphenilons. Zur Feststellung der zweiten Ketongruppe im p-Oxo-camphenilon wurde versucht, das Di-semicarbazon darzustellen. Es gelang jedoch, ebenso wie beim p-Oxo-fenchon[1]) nur die Gewinnung eines Mono-semicarbazons. Zur Darstellung wurden 1,4 g Diketon in möglichst wenig Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 2,2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,9 g Kaliumacetat versetzt. Bis zum Verschwinden der anfänglichen Trübung

[1]) Dies. Journ. [2] **106**, 347 (1923).

	Camphenilon g	CrO_3 g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essigsäureanhydrid ccm	Zeit Wochen	Rohausbeute g	Rohausbeute % der Theorie	Zurückgewonnenes Camphenilon g	Zurückgewonnenes Camphenilon % der Theorie
1.	15 schwach aktiv	21,8	500 E	$3^1/_2$	1,5	9,1	8,1	54
2.	80 „	120	475 E	5	7	7,7	48	60
3.	100 „	150	600 E	$3^1/_2$	11,5	10,4	57	57
4.	60 „	90	300 E	5	7,9	11,9	27	46
5.	60 „	100	300 E	6	7,2	10,9	32	53,3
6.	60 „	90	170 E + 40 A	$6^1/_2$	8,4	12,8	31	52,5
7.	152 inaktiv	225	600 E	4	18,4	11,1	77	51,5
8.	77 „	200	400 E	4	9	10,6	20	26
9.	16 stark aktiv	23	40 E + 10 A	$7^1/_2$	2	11,4	8	50

wurde weiter Alkohol zugesetzt und das ausgefallene Chlorkali abfiltriert. Nach kurzem Erwärmen schied das Semicarbazon sich ab. Dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte es einen Schmelzpunkt von 201—202° unter Zersetzung.

0,1495 g gaben 26,2 ccm N bei 18,5° und 784 mm.
Gef. für $C_{10}H_{15}O_2N_3$: N = 20,09 (+ 0,05) %.

II. Monobromid des p-Oxo-camphenilons (Formel XIV) (Oxo-brom-camphenilon)

Während Camphenilon sich selbst unter Anwendung sehr energischer Mittel nicht bromieren läßt[1]), erfolgt beim Oxocamphenilon die Bromierung äußerst leicht und fast quantitativ. Das Diketon wurde hierzu in der etwa 5 fachen Menge Chloroform gelöst und mit der berechneten Menge Brom versetzt. Einwirkung des Lichtes und besonders der Wärme beschleunigen die Reaktion, die im allgemeinen beim Stehenlassen in der Kälte in längstens 2 Tagen beendet ist. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert das Bromid in derben Krystallen aus; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt es einen scharfen Schmelzpunkt von 84,5°.

0,1893 g gaben 0,1533 g AgBr.
Gef. für $C_9H_{11}O_2Br$: Br = 34,60 (−0,14) %.

[1]) Ann. Chem. **437**, 4 (1924).

Das Dioxo-camphenilan-bromid zeigt ein hervorragendes Krystallisationsvermögen. In Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und Essigester ist es ziemlich leicht löslich, schwierig in kaltem Wasser. Aus Alkohol und Ligroin läßt es sich gut umkrystallisieren. Die optische Aktivität nimmt durch die Einführung des Bromatoms erheblich zu, wie folgende Zahlen zeigen:

Oxo-camphenilon-bromid $[\alpha]_D^{23} = -353{,}64°$
(0,3512 g in 10 ccm abs. Methylalkohol), dargestellt aus:

Oxo-camphenilon $[\alpha]_D^{20} = -90{,}03°$
(0,3512 g in 10 ccm abs. Methylalkohol).

III. Bromwasserstoffabspaltung aus dem Oxo-brom-camphenilon. Oxo-camphenilolensäure (Formel XV)

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche mit stärkeren Alkalien erwies sich Natrium-bicarbonat als das geeignete Mittel zur Bromwasserstoffabspaltung aus p-Oxo-camphenilon-bromid, da hierbei weniger harzartige Nebenprodukte entstehen als mit Natriumhydroxyd oder Natriumcarbonat. Folgender Versuch möge den Gang der Abspaltung erläutern:

11,5 g Oxo-camphenilon-bromid wurde mit 50 g Natriumbicarbonat und 120 ccm Wasser unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war. Alsdann wurde durch Ausäthern eventuell noch nicht umgesetztes Bromid entfernt und der Rückstand nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 4 mal ausgeäthert. Die vom Äther aufgenommene Menge betrug 8,5 g. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkel gefärbtes Krystallisat, welches mit heißem Essigester rasch aufgenommen wurde. Dabei blieb ein pulverförmiges Nebenprodukt größtenteils ungelöst. Beim Abkühlen der Lösung schied sich eine krystallisierte Säure ab; weitere Mengen davon konnten aus der Mutterlauge gewonnen werden. Ingesamt ergab die Krystallisation eine Ausbeute von 2,4 g.

Die erhaltene Säure hat im reinen Zustande den Schmelzpunkt von 156°; eine Zersetzung findet auch bei höherem Erhitzen nicht statt. Gemäß ihres ungesättigten Charakters entfärbt sie alkalische Permanganatlösung augenblicklich; sie ist halogenfrei. Aus Benzol, Wasser und vorteilhaft aus Essig-

ester läßt sie sich umkrystallisieren; sie krystallisiert in glänzenden, meist viereckigen Blättchen, jedoch ließen sich auch gut ausgebildete Krystalle aus verdünnter Lösung durch langsames Verdunsten erhalten. In Äther und Alkohol ist die Säure leicht löslich, fast unlöslich in Ligroin.

0,1754 g gaben 0,4133 g CO_2 und 0,1100 g H_2O.

Gef. für $C_9H_{12}O_3$: C = 64,28 (+0,00) %
H = 7,14 (−0,04) „

0,1273 g verbrauchten 7,3 ccm n/10-KOH (berechnet 7,30 ccm).
0,1217 g „ 7,0 ccm n/10-KOH („ 6,98 ccm).

Semicarbazon der Oxo-camphenilolensäure: Die Ketonsäure wurde mit gleichen Mengen Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat 3 Stunden im Wasserbade erwärmt, wodurch sich das Semicarbazon pulverförmig absetzte. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert zeigte es bei raschem Erhitzen den Schmp. 225° unter Zersetzung.

0,1053 g gaben 17,0 ccm N bei 13° und 742 mm.

Gef. für $C_{10}H_{15}O_3N_3$: N = 18,67 (+0,12) %.

Nebenprodukte, gewonnen bei der HBr-Abspaltung aus Oxo-camphenilon-bromid

Bei den Abspaltungsversuchen mit Ätzkali und in geringerer Menge auch bei der Anwendung von Carbonat und Bicarbonat wurde stets ein bromfreies weißes Pulver isoliert, das sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisieren ließ. In Äther, Essigester, Chloroform, Benzol und Ligroin ist es in reinem Zustande fast unlöslich; sind jedoch Verunreinigungen vorhanden, so kann die Löslichkeit erheblich zunehmen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol setzt sich der Körper sehr langsam in feinen weißen Nädelchen ab und zeigt dann den Schmp. 218—219°. Seine Löslichkeit in Sodalösung und das Wiederausfallen beim Ansäuern zeigen, daß eine Säure vorliegt. Diese ist gesättigt, da wenig Permanganatlösung nur äußerst träge entfärbt wird.

Nach dem Auskrystallisieren dieser Säure konnten aus der alkoholischen Mutterlauge nach längerem Stehenlassen noch zwei Bestandteile durch Aussuchen mit der Pinzette isoliert

werden, vom Schmp. 232—235° und 251° (unscharf). An der Einheitlichkeit besagter Verbindung muß daher trotz des häufigen Umkrystallisierens noch gezweifelt werden.

B. Über das p-Oxo-fenchon und seine Bromierung

I. Darstellung von p-Oxo-fenchon durch Oxydation von Fenchon mit Chromsäure (Formel III und IV)

Die Darstellung des p-Oxo-fenchons ist bereits früher[1]) beschrieben worden. Da wir zur Bromierung dieser Verbindung davon größerer Mengen bedurften, so haben wir nach den Erfahrungen beim Camphenilon die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen nochmals ausgeführt. Über die Ergebnisse gibt nachfolgende Tabelle Auskunft. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Beim Oxydieren in der Wärme oder in der Kälte ließ sich ein merklicher Unterschied der Ausbeute nicht feststellen; allerdings ist beim Arbeiten ohne Erwärmen die Menge des zurückgewonnenen Fenchons größer. Die Aufarbeitung nach der Oxydation geschah wie beim Camphenilon.

	Fenchon g	CrO_3 g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essigsäureanhydrid ccm	Zeit Wochen	Oxo-fenchon Rohausbeute g	Oxo-fenchon Rohausbeute % der Theorie	Fenchon zurückgew. g	Fenchon zurückgew. % der Theorie	Temperatur Grad
1.	100	114	250 E 50 A	6	14,5	13,3	76,5	76,5	20
2.	58	81	200 E 50 A	5	10,0	15,8	—	—	20
				Stunden					
3.	97	96	150 E 50 A	3—4	10,0	9,4	61,5	63,4	65
4.	100	105	200 E 50 A	5	11,5	10,5	61,5	61,5	65
5.	100	100	250 E 100 A	6	12,0	11,0	61,5	61,5	65
				Tage					
6.	100	119	100 E 160 A	2	12,0	11,0	61,0	61,0	70
7.	100	105	50 E 200 A	2	14,4	13,2	41,0	41,0	70

II. Bromierung von p-Oxo-fenchon. Oxo-brom-fenchon (Formel XVI)

Die Bromierung wurde mit dem durch Destillation gewonnenen rohen Oxo-fenchon, welches noch mit Fenchon ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **106**, 344 (1923).

unreinigt war, ausgeführt. Dies kann ohne Nachteil geschehen, da das Fenchon unter den angegebenen Bedingungen mit Brom nicht reagiert und das leicht entstehende p-Oxo-fenchon-bromid sich fast ohne Verlust von dem anhaftenden Fenchon durch Umkrystallisieren trennen läßt.

Die Bromierung wurde in einer Pulverflasche mit lose aufgesetztem Glasstopfen ausgeführt. Die Substanz wurde in Chloroform gelöst, mit der berechneten Menge Brom versetzt. Nach kurzer Zeit — bei größeren Mengen Substanz (10—15 g) fast momentan — ging unter starkem Erwärmen die Bromierung vor sich; kleine Mengen werden bis zum Eintritt der Reaktion vorteilhaft etwas erwärmt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das Bromid in derben Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 132°. Die optische Aktivität hat wie beim Bromid des p-Oxo-camphenilons durch die Einführung von Brom stark zugenommen.

p-Oxo-brom-fenchon: $[\alpha]_D^{2,5} = +324{,}05°$ (0,3879 g in 10 ccm Methylalkohol)
aus p-Oxo-fenchon: $[\alpha]_D^{1,5} = +75{,}1°$ (0,3879 g in 10 ccm „)
aus Fenchon: $[\alpha]_D^{1,5} = +63{,}5°$ $s = 0{,}948$.

0,2147 g gaben 0,1647 g AgBr.
Gef. für $C_{10}H_{13}O_2Br$ (245,05): Br = 32,61 (+0,03) %.

III. Bromwasserstoffabspaltung aus Oxo-brom-fenchon Oxo-fencholensäure (Formel XVII)

Zur Bromwasserstoffabspaltung wurden 6 g Oxo-brom-fenchon mit 120 g 10 prozent. Ätzkalilösung versetzt. Nach einigen Stunden, bei intensivem Rühren entsprechend schneller, war alles in Lösung gegangen, ein Zeichen, daß die Abspaltung beendet war. Durch Ausäthern ließ sich kein Bromid mehr nachweisen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die Oxo-fencholensäure aus, deren Menge durch Aussalzen noch vermehrt werden konnte. Der noch in Lösung gebliebene geringe Rest wurde durch Ausäthern gewonnen. Die Bromwasserstoffabspaltung geht glatt und ohne Verharzung vor sich. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhält man ein reines Produkt vom Schmp. 126—127°. Die Säure läßt sich auch aus Wasser umkrystallisieren, bleibt jedoch darin in ziemlich großer Menge gelöst.

0,1233 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.

Gef. für $C_{10}H_{14}O_3$: C = 65,89 (+0,36) %; H = 7,75 (−0,04) %.

Die Titration mit n/10-Natronlauge stimmte auf eine einbasische Säure:

0,2677 g verbrauchten 14,56 ccm n/10-Natronlauge.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$ = 14,79 ccm n/10-Natronlauge.

Oxim der Oxo-fencholensäure: Es wurde versucht, das Oxamin-oxim der Oxo-fencholensäure darzustellen. Nach der Vorschrift von Knoevenagel[1]) wurden 2 Mol. Hydroxylamin in Methylalkohol gelöst, auf 1 Mol. Säure einwirken gelassen. Bereits nach einem Tage hatte sich eine größere Menge Krystalle abgeschieden, die durch teilweises Verdunsten des Lösungsmittels sich noch vermehrten. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, Wasser, Benzol, Äther und Essigester, leicht in heißem Eisessig. Aus verdünnter Essigsäure läßt sie sich umkrystallisieren und bildet dann farblose Nadeln. Bei der Schmelzpunktbestimmung wurde die Substanz von 130° ab immer dunkler, bis sie bei 160° tiefdunkel unter starker Zersetzung schmolz.

0,1804 g gaben 11,0 ccm N bei 12° und 736,5 mm.

Gef. für $C_{10}H_{15}O_3N$: N = 7,10 (−0,03) %.

Das Oxamin-oxim, $C_{10}H_{18}O_4N_2$, erfordert 12,17 % N. Es besteht daher kein Zweifel, daß sich bei der Reaktion unter obigen Bedingungen nur das einfache Oxim, aber kein Oxaminoxim gebildet hat. Möglicherweise hängt dies mit der schweren Löslichkeit des zunächst gebildeten Oxims zusammen.

Semicarbazon der Oxo-fencholensäure: Das Semicarbazon wurde in wäßriger Lösung dargestellt; 2,5 g Oxofencholensäure wurden unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst und dann eine Lösung von 2,5 g Kaliumacetat und 2,5 g Semicarbazid-chlorhydrat in 20 ccm Wasser zugegeben. Nachdem etwa 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt worden war, begann die Ausscheidung des Semicarbazons schon in der Wärme in Form kleiner Nädelchen. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und abwechselnd mehrere Tage lang wieder bis auf 80° erwärmt, nach Zusatz neuer Mengen

[1]) Ber. 32, 1340 (1899).

Kaliumacetat und Semicarbazid-chlorhydrat, alsdann abgekühlt. Es gelang auf diese Weise, die Oxo-fencholensäure fast vollständig in das Semicarbazon überzuführen.

Das Semicarbazon läßt sich aus Wasser unter Zusatz von Alkohol umkrystallisieren und stellt eine weiße, nadelförmige Substanz dar mit dem Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 212—216°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens.

0,1369 g gaben 20,9 ccm N bei 14° und 748 mm.

Gef. für $C_{11}H_{17}O_3N_3$: N = 17,57 (+0,3) %.

Anlagerung von Brom an Oxo-fencholensäure: Schon die Entfärbung einer Permanganatlösung durch Oxo-fencholensäure ließ auf eine doppelte Bindung im Molekül schließen. Es stand daher zu erwarten, daß auch Brom angelagert würde. Zu diesem Zweck wurden 3 g Oxo-fencholensäure in 40 ccm Chloroform gelöst, mit zwei Atomen Brom (2,64 g) versetzt. Das Brom wurde bei Zimmertemperatur innerhalb 20 Minuten vollkommen aufgenommen (auch bei Zusatz von mehr Brom tritt noch Entfärbung ein). Das Lösungsmittel ließen wir in einer Krystallisierschale verdunsten, wobei viel Bromwasserstoff entwich. Die zurückbleibenden Krystalle wurden aus Benzol umkrystallisiert. Es bildeten sich zweierlei Krystalle, Nadeln und dickere Prismen, von denen erstere bei 152—153°, letztere bei 136—137° schmolzen.

Einheitliche Krystalle vom Charakter der nadelförmigen wurden durch Auflösen des Krystallgemenges in Sodalösung und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; aus Wasser umkrystallisiert, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 156—157°. Es handelt sich offenbar um eine Brom-oxo-fencholensäure: ($C_{10}H_{13}O_3Br$) (Formel XXII); sie entfärbt Permanganatlösung augenblicklich.

0,1193 g gaben 0,0868 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{13}O_3Br$: Br = 30,65 (+0,31) %.

0,1803 g verbrauchten 5,8 ccm KOH-Lösung = 0,03994 g KOH.
$C_{10}H_{13}O_3Br$ als einbasische Säure erfordert: 5,63 ccm KOH-Lösung = 0,03876 KOH.

Die prismatischen Krystalle vom Schmp. 136—137° waren offenbar das ursprüngliche Dibromid, welches leicht Bromwasserstoff abspaltet.

Abbau der Oxo-fencholensäure durch Kaliumpermanganat. Zu einer verdünnten alkalischen Lösung von Oxo-fencholensäure wurde in der Kälte so lange Permanganatlösung (1 : 100) zutropfen gelassen, bis die rote Farbe längere Zeit stehen blieb. Dann wurde, falls die Lösung noch nicht entfärbt war, der Überschuß von Permanganat durch Natriumbisulfit entfernt. Nach dem Abfiltrieren des Braunsteins und Einleiten von Kohlensäure wurde auf dem Wasserbade weitgehend eingedampft. Alsdann wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von festem Ammoniumsulfat häufig ausgeäthert. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein stark nach Essigsäure riechendes Öl, das nach 1—2 tägigem Stehen im Vakuumexsiccator über Ätzkali krystallin erstarrte. In Wasser oder Äther ist das erhaltene Produkt ziemlich leicht löslich, in Chloroform oder Pentan aber schwer. Zur Reinigung wurde es mit Chloroform ausgewaschen und dann aus Essigester–Pentan-Mischung umkrystallisiert. Der ausgeschiedene feinkrystalline Körper schmolz zwischen 156 und 175° unter geringer Blasenentwicklung. Beim Einengen der Chloroformlösung wurde in der Hauptsache dasselbe Produkt gefaßt. Aus den letzten Anteilen der gesamten Auszüge schieden sich in geringer Menge schöne klare Krystalle ab, die bei 180° unter Kohlsäureentwicklung schmolzen. Es handelt sich hier wahrscheinlich um Dimethyl-malonsäure. Nach den Literaturangaben liegt der Schmelzpunkt dieser Säure bei 186°, 190°, 192—193° unter Zersetzung.

Die Titration stimmte auf die zweibasische Dimethylmalonsäure:

0,0226 g verbrauchten 3,25 ccm n/10-Natronlauge.
Ber. für $C_5H_8O_4$ = 3,42 ccm n/10-Natronlauge.

Die titrierte neutrale Lösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt und mit Silbernitrat versetzt. Das schwer lösliche Silbersalz fiel in Form feinkrystalliner Nadeln aus:

0,0368 g gaben 0,0229 g Ag.
Gef. für $Ag_2C_5H_6O_4$: Ag = 62,39 (−0,17) %.

Die eingedampften Essigester–Pentan-Mutterlaugen bildeten ein braunes zähes Öl, aus dem sich erst nach längerer Zeit Krystalle absetzten. Das zuerst aus Essigester–Pentan

erhaltene Krystallgemenge vom Schmp. 156—175° wurde durch fraktionierte Krystallisation aus demselben Lösungsmittel in folgende Anteile zerlegt, die der Titration mit KOH einzeln unterworfen wurden.

Zur besseren Übersicht ist die Einwage auf 1 g umgerechnet.

1.	Schmp. 155—156°:	1 g	verbrauchte	0,64545 g KOH
2.	„ 160°:	1 g	„	0,55604 g KOH
3.	„ 162°:	1 g	„	0,50844 g KOH
4.	„ 163—164°:	1 g	„	0,50076 g KOH
5.	„ 175°:	1 g	„	a) 0,47624 g KOH
				b) 0,47720 g KOH
				c) 0,47820 g KOH

1 g dreibasische Oxysäure $C_{10}H_{16}O_7$ erfordert 0,67860 g KOH
1 g Lactonsäure $C_{10}H_{14}O_6$ „ 0,48780 g KOH

Durch kurzes Kochen der unterhalb 175° schmelzenden Fraktionen mit verdünnter Schwefelsäure und nachheriges Umkrystallisieren wurde das Produkt vom Schmp. 176° erhalten.

Daraus folgt, daß die unter 175° schmelzenden Anteile im wesentlichen aus einem Gemenge von dreibasischer Oxysäure und zweibasischer Lactonsäure bestanden, und durch Behandeln mit Schwefelsäure durch Wasserentziehung vollständig zur Lactonsäure umgewandelt wurden.

Es kommt eine γ- oder δ-Lactonsäure in Frage, von denen die γ-Lactonsäure am wahrscheinlichsten ist (vgl. den theoretischen Teil: Formel XXVI und XXVII).

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab als Mittelwert = 250, berechnet für $C_{10}H_{14}O_6$ = 230.

Die Analyse des bei 175—176° schmelzenden Produktes stimmte ebenfalls auf die zweibasische Lactonsäure:

0,1011 g, 0,1015 g gaben 0,1905 g, 0,1937 g CO_2 und 0,0544 g, 0,0552 g H_2O.

Gef. für $C_{10}H_{14}O_6$: C = 52,18 (−0,72, −0,24) %
H = 6,08 (−0,06, −0,00) „

Die Ausbeute an Lactonsäure beträgt etwa 40% der Theorie. Die in reichlicher Menge entstandene Essigsäure deutet auf einen sonstigen weitgehenden Abbau hin.

Die Beständigkeit der Lactonsäure gegen heiße konz. Salpetersäure erinnert an das gleiche Verhalten der ähnlich konstituierten Camphoransäure (vgl. den theoretischen Teil).

C. Über den p-Oxo-campher (Formel VI) (p-Dioxo-camphan) und seine Bromierung

I. Weitere Oxydation des p-Oxo-camphers

Der p-Oxo-campher wurde nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

Bei weiterer Oxydation mit Chromsäure wird der p-Oxo-campher vollständig abgebaut.

1,2 g p-Oxo-campher wurden mit 30 ccm Eisessig, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g Chromsäure 2 Stunden im Wasserbade auf 60—70° erwärmt und dabei häufig umgeschüttelt. Nachdem das Gemisch eine grüne Farbe angenommen hatte, wurde mit Soda neutralisiert, wiederholt ausgeäthert, der Äther getrocknet und dann verdunstet. Es blieben zurück 0,52 g p-Oxo-campher (Schmp. 205°) = 43,3 %. Die ausgeätherte alkalische Chromlauge wurde angesäuert und dann wieder ausgeäthert. Nach Entfernung der Essigsäure durch Verdunstenlassen im Vakuum über Natronkalk hinterblieb kein Rückstand. Dieser Versuch berechtigt zu der Annahme, daß das Ausgangsmaterial, der Campher, nur zum p-Diketon oxydiert wird und dieses dann teilweise unter Ringsprengung vollkommenen Abbau erleidet, bevor die Oxydation des Ausgangsmaterials zu Ende geführt ist.

II. Bromierung des p-Oxo-camphers (Formel XVIII oder XX)

Um das Monobromid zu erhalten, ließen wir 1 Mol Brom auf 1 Mol p-Oxo-campher in alkoholfreier Chloroformlösung bei 60° im geschlossenen Rohr einwirken. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich starker Druck von Bromwasserstoff. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgespült und die ätherische Lösung zur Befreiung von Bromwasserstoff mehrmals mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Produkt war nicht einheitlich; der Schmelzpunkt lag nach einmaligem Umkrystallisieren bei 130—135°, nach zweimaligem bei 138—140°, erst nach viermaligem Umkrystallisieren wurde ein scharfer Schmp. von 144,5° erzielt. Nimmt man die Bromierung bei Zimmertemperatur vor, so dauert die Ent-

[1]) Dies. Journ. [2] **106**, 341 (1923).

färbung des Broms mehrere Tage, dagegen wird das Rohbromid bei niederer Temperatur stets in ziemlich reiner Form erhalten, während seine Entstehung bei erhöhter Temperatur von harzigen und schleimigen Produkten begleitet ist. Bei Abwesenheit dieser Nebenprodukte scheidet sich das Bromid bereits aus der ätherischen Lösung in massiven Krystallen ab. Bisher konnten wir nur das eine, schwerer lösliche Monobromid vom Schmp. 144,5—145° in reinem Zustand isolieren.

0,1041 g gaben 0,0782 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{13}O_2Br$: Br = 32,24 (−0,27) %

Dieses Monobromid ist durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich, mit Ausnahme von Benzol und Essigester. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser liegt der Schmelzpunkt unverändert bei 145°.

Zur Gewinnung eines Dibromids wurde zunächst der Versuch gemacht, das Diketon mit überschüssigem Brom direkt zu bromieren und zwar im geschlossenen Rohr bei 100°. Die Herausarbeitung war die gleiche wie die des Monobromids. Es wurde nur ein gelbes Öl erhalten, das schlecht erstarrend auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert, einen sehr unscharfen Schmelzpunkt aufwies. Zum Ziele führte die stufenweise Bromierung des Diketons.

Beim Behandeln von Monobromid (Schmp. 145°) mit der theoretisch erforderlichen Menge Brom wurde ein Produkt in Gestalt eines gelben Öles erzielt, das im Verlauf einiger Tage erstarrte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ergab sich ein Dibromid in Form schöner Krystalle von hohem Glanz und dem Schmp. 128—129°.

0,1167 g gaben 0,1340 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{12}O_2Br_2$: Br = 49,36 (−0,49) %

Ein zweites Dibromid wurde auf folgende Weise erhalten: Das ungereinigte Gemisch der isomeren Monobromide wurde weiter bromiert. Die Reaktion war nach 48 stündigem Stehen in der Kälte beendet. Der entstandene Körper ist in Alkohol schwer löslich. Der Schmp. liegt oberhalb 190°, dabei tritt Dunkelfärbung ein.

0,1000 g gaben 0,1175 g AgBr.

Gef. für $C_{10}H_{12}O_2Br_2$: Br = 49,36 (+0,63) %

III. Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Mono-brom-dioxo-camphan (Formel XIX oder XXI)

Der Versuch zur Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Monobromid vom Schmp. 145° führte zum Ziel beim Arbeiten in einer 10prozent. wäßrigen Kalihydratlösung bei Zimmertemperatur. Die Reaktion ist in 6—10 Stunden beendet. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde ausgeäthert. Der krystalline Rückstand, zweimal aus Benzol umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 124,5°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser war der Schmelzpunkt der gleiche. Eine qualitative Prüfung ergab die Abwesenheit von Brom. Zur Charakterisierung dieser neuen Säure wurde zunächst ihre Basizität durch Titration mit Natronlauge 1 ccm = 0,004143 g NaOH bestimmt.

0,0961 g verbrauchten 4,5 ccm NaOH.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$ = 5,1 ccm NaOH.

Hieraus folgt, daß die Säure einbasisch ist. Durch die Probe mit $KMnO_4$ wurde festgestellt, daß sie ungesättigt ist.

0,1199 g gaben 0,2908 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

Gef. für $C_{10}H_{14}O_3$ (182,12): C = 65,89 (+0,26) %
H = 7,69 (−0,03) „

Das Semicarbazon wurde in wäßriger Lösung dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei schnellem Erhitzen zu 216 bis 218° gefunden; bei langsamem Erhitzen erfolgt Zersetzung bei 188—189°.

0,0902 g gaben 13,7 ccm N bei 16° und 746 mm.

Gef. für $C_{11}H_{17}O_3N_3$ (239,17): N = 17,57 (+0,04) %

D. Über das (*d* + *l*) *p*-Oxo-bornyl-acetat (Formel VIII) und seine Bromierung

I. Oxydation von inaktivem Bornylacetat mit Chromsäure

Die Oxydation des aktiven Bornylacetats mit Chromsäure ist früher[1]) beschrieben worden. Es wurden verschiedene Oxydationsversuche mit inaktivem Bornylacetat, das aus reinem

[1]) Dies. Journ. [2] **101**, 273 (1920).

inaktiven Borneol[1]) dargestellt war, ausgeführt. Die Ausbeuten schwankten je nach den Versuchsbedingungen sehr stark, wie nachstehende Tabelle zeigt; am besten war sie (24,8%) bei Zugabe von Essigsäureanhydrid. Um die Bildung von Campher möglichst zu vermeiden, ist wesentlich, daß die Oxydation bei Zimmertemperatur verläuft.

	Bornyl-acetat inaktiv g	CrO_3 g	Lösungsmittel E = Eisessig A = Essig-säureanhydrid ccm	Zeit Wochen	Rohausbeute g	Rohausbeute % der Theorie	Zurückgewonnenes Bornylacetat g	Zurückgewonnenes Bornylacetat % der Theorie
1.	32,0	20,0	100 E	—	4,4	12,8	25,2	78,7
2.	74,7	40,4	200 E	6	7,0	8,8	60,0	80,0
3.	74,5	29,0	300 E	12	4,1	5,1	60,2	80,5
4.	60,2	121,0	200 E	4	9,5	14,4	23,3	38,7
5.	23,3	29,5	70 E + 30 A	10	6,2	24,8	8,5	40,8

Die Chromsäure wurde ungelöst nach und nach zur stets gerührten Eisessiglösung zugegeben; die Aufarbeitung geschah wie beim Camphenilon. Der Siedepunkt des inaktiven Oxo-bornyl-acetats liegt bei $136—137^0{}_{9,5}$, $140—141^0{}_{12}$, $147^0{}_{14}$. Im Gegensatz zum aktiven Oxo-bornyl-acetat krystallisiert das inaktive schlecht. Eine zweimal destillierte Probe erstarrte erst nach mehreren Wochen. Das nicht umkrystallisierte Produkt schmolz bei 70—71°. Aus niedrig siedendem Ligroin unter Eiskühlung krystallisiert, zeigte es den Schmelzpunkt 73—75°.

0,1356 g gaben 0,0926 g C und 0,0116 g H.

Gef. für $C_{12}H_{18}O_3$ (210,1): C = 68,54 (−0,20) %
H = 8,63 (−0,04) „

Eine 10 prozent. alkoholische Lösung zeigte keine optische Aktivität. Das daraus dargestellte Semicarbazon schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 238° unter Zersetzung.

---

[1]) Für die geschenkweise Überlassung von chemisch reinem inaktivem Borneol spreche ich der „Rheinischen Campherfabrik“ auch an dieser Stelle verbindlichen Dank aus. B.

II. Verseifung des (*d* + *l*) Oxo-bornyl-acetats zu (*d* + *l*) Oxo-borneol (Formel XI) und dessen Oxydation zu (*d* + *l*) Oxo-campher (Formel XII)

7 g Oxo-bornyl-acetat wurden mit wäßriger Pottaschelösung der Verseifung unterworfen. Das erhaltene p-Oxo-borneol zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Octan oder Petroläther den Schmp. 227—229°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmp. auf 236°. Die Löslichkeit in Wasser wurde zu 5,09 % bei 22° gefunden. Ein Teil des p-Oxo-borneols wurde mit wäßriger Chromsäure oxydiert. Der entstandene p-Oxo-campher krystallisierte aus Pentan in glänzenden Blättchen vom Schmp. 205° (korr. 210°). Aus Wasser umkrystallisiert zeigte er denselben Schmelzpunkt. Alle diese Verbindungen erwiesen sich in 10 prozent. alkoholischer Lösung als optisch inaktiv.

III. Bromierung von inaktivem Oxo-bornyl-acetat

Oxo-bornyl-acetat bildet schon in der Kälte ein Monobromid. Wird seine Chloroformlösung mit der berechneten Menge Brom versetzt, so ist die Bromierung in 3—4 Tagen beendigt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde mit stark verdünnter Sodalösung ausgewaschen und mit Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des letzteren schied sich das Bromid beim Reiben mit einem Glasstab krystallin ab. Aus Alkohol krystallisierte es in derben Krystallen vom Schmp. 100—101°.

0,1849 g, 0,1616 g, 0,2862 g gaben 0,1150 g, 0,1005 g, 0,1828 g AgBr.

Gef. für $C_{12}H_{17}O_3Br$: Br = 27,68 (−1,2, −1,2, −0,5) %

Oxo-brom-bornyl-acetat ist mit Wasserdämpfen flüchtig; es spaltet leicht Bromwasserstoff ab; in einem Falle trat während 14 tägigem Stehen unter Bromwasserstoffentwicklung starke Verdunkelung des Stoffes ein. Durch Ausschütteln mit Sodalösung und Ausäthern der angesäuerten Lösung konnte eine erhebliche Menge saurer Bestandteile ausgezogen werden, die aber nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

E. Über p-Oxo-bornylchlorid (Formel X) und seine Bromierung

p-Oxo-bornylchlorid wurde nach dem früher[1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

0,1407 g gaben 0,1073 g AgCl.

Gef. für $C_{10}H_{15}OCl$: Cl = 19,06 (−0,19) %

Bromierung von p-Oxo-bornylchlorid. Brom-oxo-bornylchlorid (Formel XIII)

5 g Keton wurden in einer Pulverflasche in 25 ccm Chloroform gelöst und 2 ccm Brom zugegeben. Alsbald setzte starke Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel verdunsten gelassen und die erhaltenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1032 g gaben 0,1283 g (AgCl + AgBr).

Ber. für: $C_{10}H_{14}OClBr$ = 0,1288 g (AgCl + AgBr).

Differenz: 0,0005 g.

Das Bromid krystallisiert in derben Krystallen vom Schmp. 184°. Es bildet gerne übersättigte Lösung. Selbst bei längerem Kochen mit starker Kalilauge (1 : 1) tritt keine Bromwasserstoffabspaltung ein. Wie bei anderen derartigen Bromiden nimmt auch hier die optische Aktivität mit der Einführung des Broms zu.

Ein Oxo-bornylchlorid von:

$[\alpha]_D^{25} = +70{,}66°$ lieferte ein Bromid von $[\alpha]_D^{22} = +98{,}35°$ (in Äthylalk.)

$[\alpha]_D^{22} = -46{,}34°$ „ „ „ „ $[\alpha]_D^{17} = -85{,}66°$ „ „

[1]) Dies. Journ. [2] **115**, 45 (1926).

Notiz: „Über den Aggregatzustand des Nitrils der Phenylbromessigsäure"

Von

Alexander Nekrassow

(Eingegangen am 7. Februar 1928)

Das bei der Bromierung des Benzylcyanids entstandene Produkt wurde von Steinkopf[1]) als ein Öl beschrieben, während ich es nach Destillation unter vermindertem Druck als weiße krystallinische Masse erhielt; aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte es den Schmp. 25,4°. $Sdp._{15}$ 137—139° (Steinkopf: $Sdp._{12}$ 132—134°).

N (nach Verseifung als NH_3 bestimmt)	Br (nach Carius)
Berechnet: 6,88 %	40,58 %
Gefunden: 7,14 „	40,78 „

Diese Substanz ist in der amerikanischen technischen Literatur[2]) als ein weißer krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 29° beschrieben, doch sind weder andere Konstanten noch Analysen angegeben worden.

Moskau, den 4. Februar 1928. Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Nametkin.

---

[1]) Steinkopf, Ber. 53, 1146 (1920).
[2]) Shotz, Synthetic Organic Compounds 310.